

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE VITROPERM RECOCIDO
MEDIANTE EFECTO JOULE**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

VÍCTOR DE MANUEL GONZÁLEZ

DIRIGIDA POR

RAFAEL PÉREZ DEL REAL

Madrid, 2010

ISBN: 978-84-693-5987-7

© Víctor de Manuel González, 2009

Estudio de propiedades magnéticas de Vitroperm[®] recocido mediante efecto Joule

Memoria para optar al grado de doctor
presentada por

Víctor de Manuel González

Dirigida por el Dr. Rafael Pérez del Real en el Laboratorio de Optoelectrónica del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial



Laboratorio de Optoelectrónica
Área de Cargas Útiles
Departamento de Programas Espaciales y Ciencias del Espacio
Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial



Departamento de Física de Materiales
Universidad Complutense de Madrid

A mis padres, Víctor y María José
A mi hermana Irene

AGRADECIMIENTOS

En estos cinco años he pasado innumerables horas en el Laboratorio de Optoelectrónica del I.N.T.A. Horas, que sin unos amigos y profesionales como los que he conocido habrían sido infructuosas y aburridas. Por eso, a pesar de que casi pierdo mi pulgar izquierdo, y de los dolores de cabeza, recordaré este periodo de mi vida como una época alegre en la que no sólo aprendí física, algo de electrónica o a usar el torno y la fresa. También aprendí que con la gente adecuada, un trabajo puede convertirse en un comfortable hogar.

En primer lugar tengo que agradecer a mi director de tesis, el Dr. Rafael Pérez, su apoyo y confianza en mí. Sin sus ganas de sacar lo mejor de mí, este trabajo no habría salido adelante. Su vitalidad y dedicación a la ciencia han servido de inspiración a todos los que hemos tenido el placer de trabajar con él.

Tengo que agradecer al I.N.T.A. la financiación total de mi beca, de los cursos realizados y de los aparatos de medida que he pedido y obtenido sin vacilación. Sin el programa de becas de formación de investigadores “Rafael Calvo Rodés”, nunca se podría haber comenzado este trabajo.

Agradezco la confianza que la Dra. María Dolores Sabau ha depositado en mí permitiéndome no sólo realizar la investigación de mi tesis sino continuar en el I.N.T.A. Gracias al Dr. Héctor Guerrero por acogerme en el laboratorio, por su liderazgo y fuerza para conseguir todo lo que se propone. Su pasión por su trabajo y su incombustibilidad me han servido de ejemplo y apoyo. Sin sus ideas, muchos de los montajes experimentales no habrían sido posibles.

Agradezco al Dr. G. Herzer de Vacuumschmelze[®] que suministrara las muestras de Vitroperm[®] amorfo sobre las que se cimienta todo este trabajo. El Dr. D. X. Chen de la U.A.B. ha añadido gran cantidad de ideas y comentarios que han sido decisivos para la realización del quinto capítulo. Su inteligencia y profesionalidad son algo que siempre admiraré. Agradezco a la profesora Eloísa López haber sido mi tutora en la U.C.M. durante los cursos de doctorado.

Gracias a Irene y a Miguel Felipe por compartir el despacho conmigo sin quejarse del caos que genero, por su jovialidad, por su disponibilidad para ayudarme en todo momento. Gracias por hacerme la vida mucho más fácil. Gracias a Marina por su interés, ánimos y por su confianza. Entre otras cosas, tengo que agradecerle a Charlie que me llevara al botiquín el día en que casi pierdo medio pulgar. No puedo olvidar que Juan José me enseñó a manejar la fresa y el torno, y que sus ideas fueron imprescindibles para muchos de mis montajes “artesanales”. Gracias a los demás electrónicos: Javier, Ignacio, Víctor, Alberto, César, Boris y Joaquín por hacer realidad las ideas abstractas de los físicos. Por su trabajo en conjunto con las otras unidades del laboratorio y por su sentido del humor se les puede considerar el alma del laboratorio. A los optoelectrónicos y vigilantes tecnológicos: Remo, Jaime, Miguel González, Israel, Carlos, Claudia, Susana, y Maite por compartir los recursos conmigo, por la ayuda siempre que la he pedido y por su alegría. Gracias a Chelo y Raquel por su rapidez en conseguir mis pedidos de nitrógeno y argón, y por su capacidad de solucionar todos los problemas de la inmensa burocracia del I.N.T.A. Gracias a Pilar Vallés por la rapidez en obtener las imágenes T.E.M. cuando las necesitaba.

Tengo que agradecer también sus ánimos e interés a toda mi familia y amigos que siempre me preguntan por este trabajo. Especial mención requiere la paciencia que Verena ha demostrado. Gracias por haberme aguantado durante este tiempo, en especial durante el último año. Gracias por seguir queriéndome.

Gracias a mi madre por tus consejos, por tu optimismo, porque siempre me has dado fuerzas para iniciar aventuras, entre otras la de esta misma tesis. Gracias a mi padre, por tu pasión por la ciencia que siempre me has transmitido, gracias por tus comentarios que también me han sido de mucha utilidad en esta tesis. Gracias a mi hermana por tu sinceridad, y creatividad. Gracias por haberme hecho quien soy.

Índice general

AGRADECIMIENTOS	v
<i>Índice general</i>	vii
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1.- ALEACIONES AMORFAS	3
1.1.1.- Generalidades	3
1.1.2.- Fabricación de aleaciones amorfas	4
1.1.2.1.- Melt spinning	5
1.1.2.2.- Aleación mecánica	5
1.1.2.3.- Fundición en molde de cobre	6
1.2.- MATERIALES NANOCRISTALINOS	6
1.2.1.- Fabricación de materiales nanocrystalinos	7
1.2.2.- Características magnéticas generales	9
1.2.3.- Vitroperm [®]	19
1.3.- RECOCIDOS CON CORRIENTE	19
1.3.1.- El proceso de nanocrystalización	20
1.3.2.- Características de los recocidos por efecto Joule	22
1.4.- OBJETIVOS	25
Referencias	27
CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES	31
2.1.- INTRODUCCIÓN	33
2.2.- CÁMARA DE RECOCIDOS	33
2.2.1.- Condiciones ambientales del recocido	33
2.2.2.- Descripción del montaje	34
2.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X	38
2.4.- MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES	40
2.5.- MEDIDAS DE IMANACIÓN	42
2.5.1.- Método de inducción	42
2.5.2.- Magnetómetro de muestra vibrante (del inglés V.S.M.)	44
2.6.- MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA DE IMANACIÓN	45
2.7.- MEDIDAS DE ELONGACIÓN	49

2.7.1.- Descripción del montaje.....	50
2.7.2.- Taladrado del fotodiodo	51
2.7.3.- Electrónica de acondicionamiento de la señal.....	53
2.7.4.- Calibración	54
2.7.5.- Generación del campo magnético	55
2.7.6.- Proceso de medida.....	56
2.7.7.- Efecto de la orientación de los dominios magnéticos en la elongación	58
Referencias	60
CAPÍTULO 3: FACTORES AMBIENTALES QUE MODIFICAN LA NANOCRISTALIZACIÓN	61
3.1.- INTRODUCCIÓN	63
3.2.- MODELO DE LA TEMPERATURA DURANTE EL RECOCIDO	64
3.2.1.- Muestra recocida en vacío.....	68
3.2.2.- Muestra recocida en condiciones de convección libre	72
3.2.3.- Muestra recocida en condiciones de convección forzada	76
3.2.3.1.- Condiciones de flujo laminar	79
3.2.3.2.- Condiciones de flujo turbulento	81
3.2.4.- Efecto de las propiedades termofísicas de la muestra en la distribución de la temperatura durante el recocido	82
3.2.5.- Efecto de la geometría de la muestra en la distribución de la temperatura durante el recocido	88
3.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	93
3.3.1.- Preparación de las muestras	93
3.3.2.- Convección libre	93
3.3.3.- Flujo laminar	95
3.3.4.- Flujo turbulento	100
3.4.- CONCLUSIONES	102
Referencias	104
CAPÍTULO 4: PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS RECOCIDOS CON CORRIENTE	107
4.1.- INTRODUCCIÓN	109
4.2.- MUESTRAS RECOCIDAS A DISTINTAS PRESIONES DE Ar	111
4.3.- CARACTERÍSTICAS MAGNÉTICAS DE LAS MUESTRAS RECOCIDAS A 20 mbar	117

4.3.1.- Resultados	117
4.3.1.1.- Variación de la resistencia durante el recocido	117
4.3.1.2.- Elongación de saturación tras el recocido	120
4.3.1.3.- Imanación a 20 kOe en función de la temperatura.....	121
4.3.1.4.- Propiedades obtenidas a partir de los ciclos de histéresis	124
4.3.2.- Discusión de los resultados	126
4.3.2.1.- Recocidos de 20 a 24 MA/m ²	126
4.3.2.2.- Recocidos de 25 a 30 MA/m ²	134
4.3.2.3.- Recocidos de 31 a 35 MA/m ²	138
4.4.- CONCLUSIONES:	141
Referencias	144
CAPÍTULO 5: INDUCCIÓN DE ANISOTROPÍAS POR MEDIO DE	
TENSIONES MECÁNICAS.....	147
5.1.- INTRODUCCIÓN	149
5.1.1.- Movimiento de paredes	149
5.1.2.- Corrientes de Foucault	151
5.1.3.- Motivación de las medidas de permeabilidad	155
5.2.- INDUCCIÓN DE ANISOTROPÍA A MUESTRAS CON AGREGADOS	159
5.2.1.- Resistencia durante los recocidos.....	159
5.2.2.- Ciclos de histéresis	161
5.2.3.- Elongación.....	164
5.2.4.- Medidas de permeabilidad y factor de pérdidas.....	166
5.2.4.1.- Muestra recocida a 0 MPa	167
5.2.4.2.- Muestra recocida a 427 MPa	172
5.3.- INDUCCIÓN DE ANISOTROPÍA A MUESTRAS NANOCRISTALINAS.	175
5.3.1.- Resistencia durante los recocidos.....	175
5.3.2.- Ciclos de histéresis	176
5.3.3.- Elongación.....	179
5.3.4.- Medidas de permeabilidad y factor de pérdidas.....	180
5.3.4.1.- Muestra recocida a 0 MPa	182
5.3.4.2.- Muestra recocida a 85 MPa	191
5.4.- CONCLUSIONES	193
Referencias	195

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	197
6.1.- CONCLUSIONES	199
6.1.1.- Modelo de temperatura en recocidos por efecto Joule	199
6.1.2.- Características magnéticas y estructurales de los recocidos por efecto Joule en función de la densidad de corriente aplicada	201
6.1.3.- Inducción de anisotropía por medio de tensión mecánica en muestras con agregados y nanocristalinas	203
6.1.4.- Propiedades dinámicas de la permeabilidad de muestras con agregados y nanocristalinas sin anisotropía inducida	204
6.2.- TRABAJO FUTURO	204
Referencias	207
APÉNDICE A: SISTEMA ÓPTICO DE MEDIDA DE DESPLAZAMIENTO Y SUSCEPTÓMETRO M.A.N.T.I.S	209
A.1.- SISTEMA ÓPTICO DE MEDIDA DE DESPLAZAMIENTO	211
A.2.- SUSCEPTÓMETRO M.A.N.T.I.S:	214
Referencias	216
APÉNDICE B: INTERCAMBIO DE CALOR ENTRE UN SÓLIDO Y MEDIOS FLUIDOS	217
B.1.- INTRODUCCIÓN	219
B.2.- TIPOS DE INTERCAMBIO DE CALOR	219
B.3.- TIPOS DE CONVECCIÓN	221
B.3.1.- Convección forzada	221
B.3.2.- Convección libre	224
B.4.- TABLA DE PROPIEDADES FÍSICAS DEL Ar UTILIZADAS	227
Referencias	228
Artículos publicados, patente y contribuciones a congresos	231
Artículos	231
Patente	232
Contribuciones orales a congresos	232

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1.- ALEACIONES AMORFAS

1.1.1.- Generalidades

La primera aleación metálica amorfa fue desarrollada en 1960 [1]. Aunque se trataba de una aleación de oro y silicio, despertó un gran interés por tratarse de un estado hasta entonces nunca logrado con metales. El primer material amorfo con carácter ferromagnético se fabricó en 1965 [2] y dio lugar a una revolución en el mundo científico e industrial de materiales magnéticos.

El hecho de que no presenten ningún tipo de orden cristalino fue lo más atractivo del material para la investigación de sus propiedades magnéticas. La ausencia de orden cristalino implica que no hay anisotropía magnetocristalina. De hecho, la única posible anisotropía es de carácter magnetoelástico, que puede ser eliminada fácilmente con un proceso de relajación del material por medio de un recocido. La elevada resistividad de estos materiales (dado que el desorden atómico reduce la conductividad), junto con la pequeña sección (unas pocas decenas de micras) que se obtiene, los hace especialmente útiles en las aplicaciones de materiales magnéticamente blandos a altas frecuencias, porque las pérdidas magnéticas procedentes de las corrientes de Foucault son muy bajas.

Como base ferromagnética de la aleación se suele usar hierro o cobalto. Las aleaciones amorfas ricas en Co muestran propiedades blandas excelentes, permeabilidades del orden de 10^5 para frecuencias de 1 KHz, y campos coercitivos de 0,5 A/m [3, 4]. La imanación de saturación varía entre 0,55 y 0,8 T y su magnetostricción es prácticamente cero. De esta forma apenas hay pérdidas de energía magnéticas y el campo coercitivo es el más bajo que se ha logrado hasta ahora. Además la temperatura de Curie de estos materiales los hace muy adecuados para aplicaciones a elevadas temperaturas.

Las aleaciones amorfas de hierro muestran unas permeabilidades del orden de 8000 a 1 KHz, campos coercitivos del orden de 3 A/m y magnetostricciones del orden de $3 \cdot 10^{-5}$. Puede parecer un claro perdedor con respecto a las aleaciones de Co. Sin

embargo, las supera claramente en su imanación de saturación que, siendo del orden de 1,45 T, es el doble de la saturación alcanzada por materiales más blandos tipo Permalloy (80%Ni-Fe). Debido a esta elevada saturación y a su precio, estos materiales encontraron su sitio en la industria.

Las aleaciones amorfas de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ (más los aditivos amorfizantes necesarios, típicamente Zr) muestran propiedades magnéticas peores que las de los dos casos anteriores salvo por su elevadísima imanación de saturación, del orden de 2,4 T, que también los hace interesantes para la industria.

1.1.2.- Fabricación de aleaciones amorfas

Los vidrios metálicos no se encuentran en la naturaleza porque necesitan

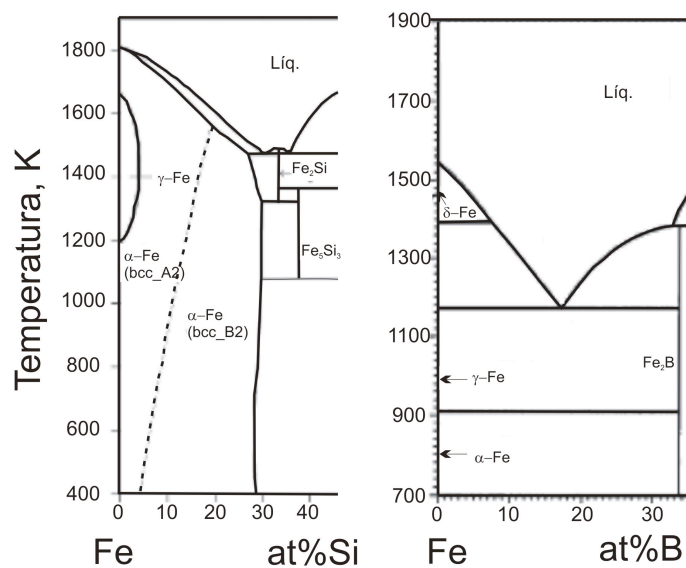


Figura 1.1: Diagramas de fase de Fe-Si y Fe-B (Obtenidos de [4] y de [5])

velocidades de enfriamiento tan altas que no se dan en ningún proceso geológico. De hecho, hasta ahora, no se ha podido fabricar ningún vidrio basado únicamente en elementos metálicos a partir de su fase líquida. Para lograr el estado vítreo es necesario añadir elementos no metálicos a la aleación y considerar la temperatura y composición del punto eutéctico (Figura

1.1). Este componente no metálico deteriora las propiedades magnéticas del metal puro ferromagnético pero es necesario para disminuir la velocidad de enfriamiento necesaria a 10^5 - 10^6 K/s, que es posible obtener incluso industrialmente. Los elementos más comunes para conseguirlo son Si, B y, más recientemente, Zr.

Los tres métodos más extendidos de fabricación son:

1.1.2.1.- Melt spinning

Este es el método más extendido de fabricación de materiales ferromagnéticos amorfos. Los componentes de la aleación en forma de polvo primero se sinterizan a unos 700 °C y a una presión de 5 atm. La aleación obtenida se funde entonces en un crisol de cuarzo por medio de un horno de inducción. El líquido se empuja con una sobrepresión de Ar, a través de una rendija (o agujero) al final del tubo, para acabar en la superficie de una rueda giratoria de cobre. Esta rueda suele estar enfriada por medio de agua para alcanzar velocidades de enfriamiento del orden de 10^4 hasta 10^8 K/s. La distancia desde la rendija hasta la rueda determinará el espesor de la cinta amorfa que será de unos 20 μm . El esquema de la técnica de “melt spinning” se muestra en la Figura 1.2.

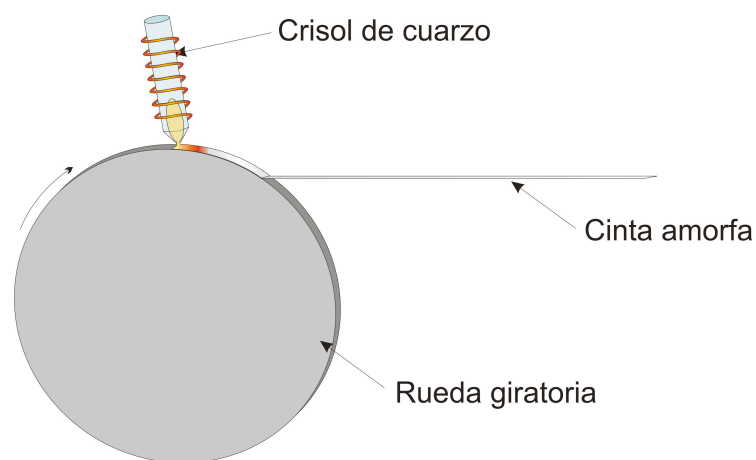


Figura 1.2: Esquema de la técnica “melt-spinnig”

1.1.2.2.- Aleación mecánica

Esta técnica se usa para la producción de materiales amorfos y nanocristalinos. Esta forma de producir aleaciones consiste en la formación de fases amorfas en un proceso isotérmico. Para obtener aleaciones amorfas es deseable que los componentes

tengan un calor de mezclado negativo y un coeficiente de difusión muy diferente entre ambos constituyentes [6].

Durante el proceso de aleación mecánica (Figura 1.3), el polvo se ve deformado plásticamente, y la gran cantidad de defectos cristalinos, en conjunto con la difusión, acaban destruyendo la estructura cristalina y formando una aleación amorfa [7].

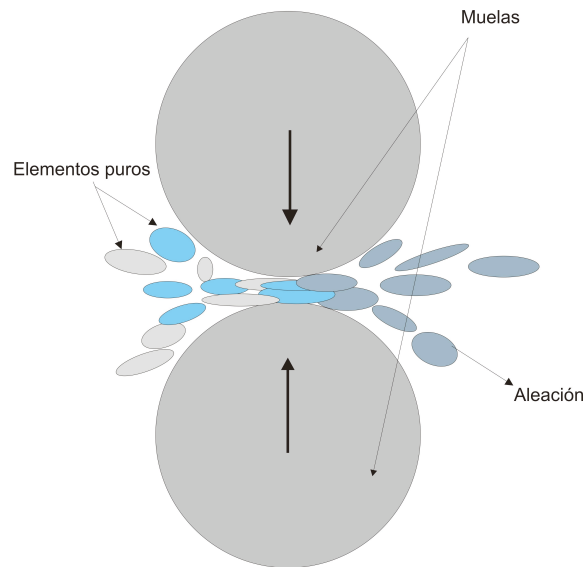


Figura 1.3: Proceso de aleación mecánica

1.1.2.3.- Fundición en molde de cobre

La preparación de la aleación es idéntica a la de la técnica “melt-spinning”. La aleación en un crisol se calienta en un horno de inducción. Una vez fundido, se conduce hasta un molde de cobre por medio de una sobrepresión de gas o por medio de succión desde el molde. Las velocidades de enfriamiento son del orden de 10^3 K/s, y se pueden obtener materiales con diámetros de varios milímetros [8].

1.2.- MATERIALES NANOCRISTALINOS

En 1988 Yoshizawa et al. [9] presentaron la primera aleación nanocristalina con propiedades magnéticamente blandas mejores que las de su precursor amorfo. Este

material (denominado Finemet[®]) despertó un gran interés en la industria y el mundo científico. Sus principales propiedades son: campo coercitivo comparable al de las aleaciones amorfas de Co, elevada imanación de saturación por ser una aleación de hierro, una buena estabilidad térmica, resistencia a la corrosión, magnetostricción prácticamente nula y pérdidas magnéticas muy bajas. Los ciclos de histéresis se pueden modificar aplicando tensiones a la muestra así como campos magnéticos durante el recocido del precursor amorfo para inducir anisotropías. En resumen, este material sólo muestra una desventaja con respecto a las aleaciones amorfas: su extrema fragilidad, que dificulta el mecanizado.

Desde el punto de vista científico, este material fue útil para un entendimiento más profundo del ferromagnetismo. Por su carácter tan blando (nunca visto antes en una aleación de hierro) o su dureza, (cuando las muestras son sometidas a recocidos a temperaturas demasiado altas) se desarrollaron teorías que explicaban el carácter magnético duro o blando dependiendo del tamaño de los cristales que lo forman.

1.2.1.- Fabricación de materiales nanocristalinos

La composición del Finemet[®] presentada por Yoshizawa ($\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$) se probó rápidamente como óptima para obtener las propiedades magnéticas blandas. El efecto de la adición de Nb y Cu, aunque pequeña, es esencial para la cristalización primaria de nanocristales de $\alpha\text{-FeSi}$ con un diámetro de aproximadamente 20 nm (Figura 1.4a).

El cobre (también sustituible por oro) actúa como centro de nucleación de FeSi en los estados incipientes de cristalización, pero tiene una solubilidad muy pequeña en FeSi, formándose así granos de FeSi alrededor de pequeños agregados de cobre. Además la adición de cobre diferencia las temperaturas de cristalización de la fase dura de FeB y la blanda de FeSi (Figura 1.4b). Sin el cobre, las reacciones de cristalización de FeSi y FeB se darían prácticamente a la misma temperatura.

El niobio (y otros elementos del grupo V-VI) impide la cristalización de FeSi. Si se tiene Cu y Nb, se puede controlar el tamaño de los cristales porque el Cu favorece y

el Nb impide la cristalización (sin Nb los cristales son demasiado grandes -Figura 1.4a-). Además otro efecto de ambos elementos es el de separar más las temperaturas de cristalización de FeSi y FeB (Figura 1.4b).

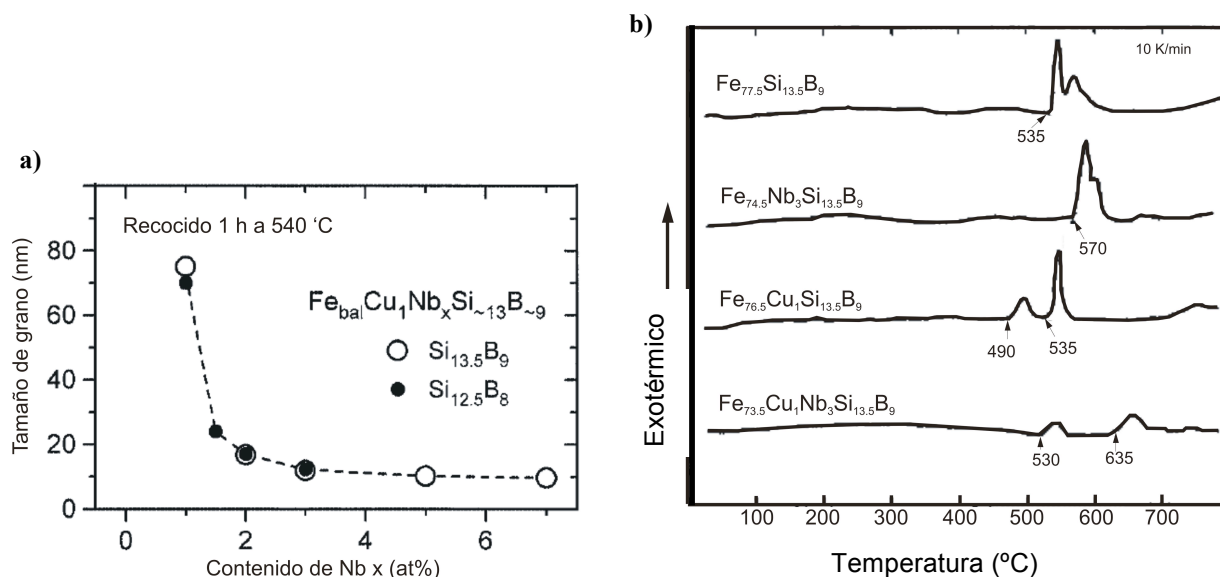


Figura 1.4: a) Influencia de la adición de Nb en el tamaño de los granos de FeSi (de [3]). b) Influencia de la adición de Cu y Nb en la cristalización de FeSi y FeB (de [10]).

El contenido de B es necesario para la formación del estado vítreo y para formar la matriz amorfa en la que se encuentran los granos de FeSi. Sin embargo la temperatura de cristalización de la fase magnéticamente dura de FeB disminuye al aumentar la concentración de B. Por esta razón es necesario llegar a un compromiso para que la concentración de B sea lo menor posible, pero que permita la formación del precursor amorfo.

Teniendo en cuenta todas las condiciones mencionadas, el precursor amorfo se prepara por los métodos tradicionales de amorfización. La nanocristalización se obtiene por muchos métodos, como recociendo en horno, recocidos rápidos (a temperatura mayor que la de nanocristalización de FeSi durante poco tiempo), o recocidos por efecto Joule. El método más común de nanocristalización es el horno dado que es bastante lento y la cinética de nanocristalización es más fácilmente explicable. Además los resultados obtenidos son muy repetitivos.

En particular, para materiales tipo Finemet[®], es necesaria 1h a 550 °C para alcanzar la nanocristalización óptima de obtención de las mejores propiedades

magnéticas blandas. Temperaturas mayores dan lugar a granos más grandes de FeSi y si se alcanzan 630 °C aparecen las fases de FeB que endurecen las propiedades magnéticas del material. Wang et al. [11] estudiaron la dependencia del tamaño de grano con la velocidad de calentamiento. Se encontró que cuanto mayor es la velocidad, más pequeños son los diámetros de los granos con una mejora de sus características magnéticas. Por ésta razón se estudian recocidos rápidos que prometen la generación de granos más pequeños.

1.2.2.- Características magnéticas generales

a) Magnetostricción

Los materiales tipo Finemet[®] muestran una magnetostricción casi nula. El hierro es un elemento barato y de elevada imanación de saturación. Por estas razones está muy extendido su uso en aplicaciones industriales, aunque presenta la desventaja de ser bastante magnetostrictivo (unas 20 ppm). Las mejores aleaciones amorfas ricas en hierro muestran un valor de magnetostricción de saturación de $20 \cdot 10^{-6}$. El efecto de la magnetostricción es una pérdida energética en

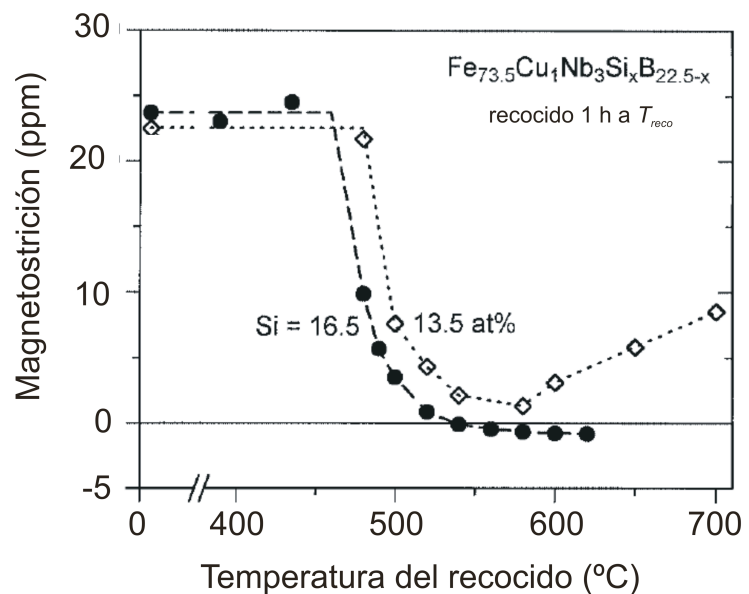


Figura 1.5: Valor de la magnetostricción en función de la temperatura de recocido [3].

el proceso de imanación utilizada en la elongación de la muestra. Sin embargo, a pesar de estas propiedades del hierro puro y de sus aleaciones amorfas, los materiales nanocristalinos ricos en Fe prácticamente no muestran magnetostricción. G. Herzer [12] concluyó que la magnetostricción total λ_s^{eff} del material se debe al efecto de cancelación

de la magnetostricción de la matriz amorfa y de los nanocristales, siguiendo la expresión:

$$\lambda_s^{eff} = p\lambda_s^c + (1 - p)\lambda_s^a \quad (1.1)$$

donde p es la proporción en volumen de nanocristales, λ_s^c es la magnetostricción de saturación de cada nanocristal y λ_s^a es la magnetostricción de saturación de la matriz amorfa. Los nanocristales de FeSi tienen una magnetostricción de saturación negativa de $-3 \cdot 10^{-6}$, la matriz amorfa tiene una magnetostricción de saturación de 12 a $17 \cdot 10^{-6}$ dependiendo de su composición de elementos residuales. La proporción en volumen de nanocristales varía entre 0,5 y 0,8 para recocidos a temperaturas de 500-580 °C, reduciendo así la magnetostricción total del material como se observa en la Figura 1.5.

b) Permeabilidad y campo coercitivo (modelo de anisotropía aleatoria)

La anisotropía de los materiales amorfos es exclusivamente magnetoelástica, y sigue la ecuación:

$$K = -\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \quad (1.2)$$

donde λ_s es la magnetostricción de saturación y σ es la tensión interna. En el caso de los materiales nanocristalinos, ambas son nulas. Ya se ha explicado por qué la magnetostricción es nula y las tensiones internas se eliminan durante el recocido. Por esta razón no hay anisotropía magnetoelástica. Intuitivamente, sí que debería de haber una anisotropía magnetocristalina, de efectos no despreciables, debida a los nanocristales. Sin embargo, los materiales nanocristalinos no muestran prácticamente anisotropía (si no ha sido inducida). La explicación está en que la longitud de canje es mucho más grande que el diámetro de los nanocristales. La longitud de canje viene dada por la expresión:

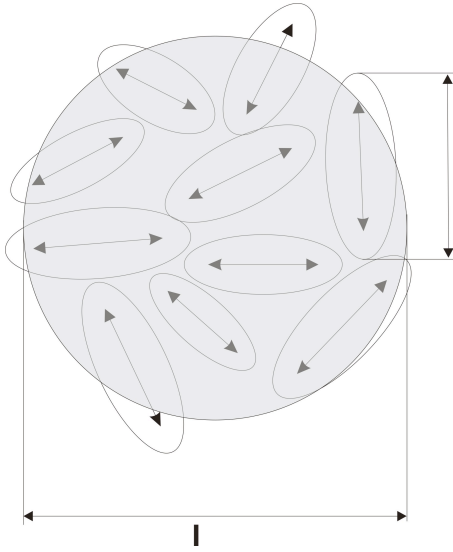


Figura 1.6: Esquema mostrando que el diámetro de los nanocristales con sus anisotropías individuales es menor que la longitud de canje.

$$L_{ex} = \sqrt{A/K_1} \quad (1.3)$$

Donde A es la constante de canje y K_1 es la anisotropía magnetocristalina (del orden de 8 MJ/m^3). El valor de la longitud de canje para cristales de FeSi, es de aproximadamente 35 nm . La longitud de canje es la distancia mínima requerida para que haya un cambio apreciable de los momentos magnéticos. De esta forma, siendo los nanocristales de unos $10\text{-}20 \text{ nm}$, no puede haber variaciones apreciables de momento magnético debidas a la anisotropía de un nanocristal (Figura 1.6). Herzer [13] aplicó el

modelo de anisotropía aleatoria de Alben et al. [14] a los nanocristales y obtuvo una

fuerte dependencia de la anisotropía con el diámetro de grano D . La anisotropía efectiva en el material sigue la expresión:

$$\langle K \rangle \approx \frac{K_1^4}{A^3} D^6 \quad (1.4)$$

Con esta ecuación es necesario reescribir la longitud de canje de un material nanocristalino como:

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}} \quad (1.5)$$

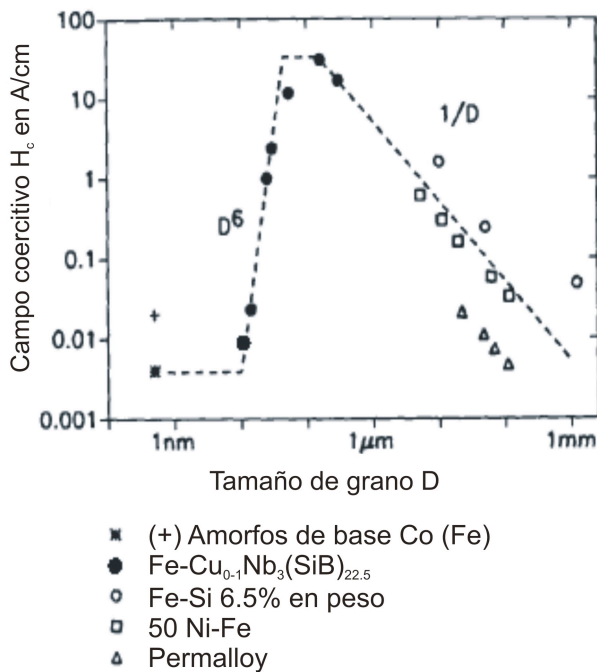


Figura 1.7: Gráfico que muestra la dependencia del campo coercitivo con el tamaño de grano del material (de [3]).

Usando (1.4) el campo coercitivo H_c y la permeabilidad inicial μ_i serán:

$$H_c = p_c \frac{\langle K \rangle}{J_s} \approx p_c \frac{K_1^4 D^6}{J_s A^3} \quad (1.6)$$

$$\mu_i = p_\mu \frac{J_s^2}{\mu_0 \langle K \rangle} \approx p_\mu \frac{J_s^2 A^3}{\mu_0 K_1^4 D^6} \quad (1.7)$$

donde J_s es la imanación de saturación, μ_0 es la permeabilidad del vacío, p_c y p_μ son unos prefactores adimensionales. Utilizando $p_c=0,13$ y $p_\mu=0,5$, Herzer obtuvo un buen ajuste a los datos experimentales (Figura 1.7).

c) Respuesta magnética bajo campos magnéticos AC

Cuando un metal se encuentra sometido a un campo magnético alterno, se induce en él una fuerza electromotriz. Esta fuerza electromotriz da lugar a corrientes denominadas corrientes de Foucault que generan un campo opuesto al aplicado. Este campo es el origen de la mayor parte de las pérdidas de energía que se dan durante la imanación AC de un material ferromagnético. Debido a la ley de Faraday, las corrientes de Foucault aumentan su valor al aumentar la frecuencia de imanación y al aumentar la sección del material. Sin embargo cuanto mayor sea su resistividad menor será su valor (siguiendo la ley de Ohm).

El efecto de las corrientes de Foucault es el de impedir que el campo magnético externo penetre en la sección del material [15]. La distancia a la que la amplitud de imanación disminuye $1/e$ se denomina longitud de penetración δ :

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu_{DC}}} \quad (1.8)$$

donde ω es la frecuencia angular del campo externo aplicado y μ_{DC} es la permeabilidad obtenida en un campo magnético DC. Los materiales amorfos y nanocristalinos tienen propiedades excelentes para su uso en transformadores. Sus secciones son muy pequeñas (en torno a decenas de μm). Según (1.8) si el material tiene una sección muy pequeña la longitud de penetración perderá importancia para un rango muy elevado de

frecuencias. Además los materiales amorfos y nanocristalinos presentan resistividades muy elevadas.

Las pérdidas de energía magnética bajo un campo magnético AC se originan por el desfase que aparece entre el campo magnético aplicado y la imanación. Es decir, aparece una parte imaginaria en la susceptibilidad magnética χ :

$$Me^{i\omega t} = \chi e^{-i\phi} He^{i\omega t} \quad (1.9)$$

donde M es la imanación, ϕ es el desfase originado, t es el tiempo y H es el campo magnético aplicado. El factor de pérdidas, $\tan\phi$, se define como la relación entre la parte imaginaria χ'' y la parte real χ' :

$$\tan\phi = \frac{\chi''}{\chi'} \quad (1.10)$$

Los dos posibles procesos de imanación de un material ferromagnético son la rotación de espines y el movimiento de paredes de dominios magnéticos. Cuando un campo tiene una componente en la dirección paralela a los dominios magnéticos, los que estén en la misma orientación que el campo crecerán en detrimento del tamaño de los dominios en el sentido contrario. De esta manera se produce un movimiento de las paredes de dominio magnético.

El proceso de imanación por rotaciones se denomina clásico porque la imanación es proporcional al campo magnético aplicado (siempre que no se esté cerca de la saturación). Este proceso se caracteriza por una susceptibilidad imaginaria directamente proporcional a la frecuencia (baja frecuencia) del campo aplicado y la susceptibilidad real se mantiene constante en todo ese intervalo [16]:

$$\chi'' = \frac{4\pi c^2 \chi_{DC}^2 \sigma f}{6} \quad (1.11)$$

donde c es el grosor de la muestra, σ es la conductividad eléctrica y f es la frecuencia de imanación.

Cuando el proceso de imanación es por desplazamiento de paredes, se aplica el modelo de Polivanov [16-19]. En este caso, a baja frecuencia la parte imaginaria de la susceptibilidad es directamente proporcional a la frecuencia de excitación, pero es mucho mayor de lo esperado en un caso clásico. Por eso se definió un factor de anomalía η_p que se relaciona con el tamaño de los dominios, a :

$$\chi'' = \eta_p \frac{4\pi c^2 \chi_{DC}^2 \sigma f}{6} \quad (1.12)$$

donde, para el caso de dominios anchos ($a/c > 1,5$):

$$\eta_p = 1,628 \frac{a}{c} \quad (1.13)$$

Según se verá más abajo, el proceso de imanación se puede ajustar induciendo anisotropías. Si se consigue un proceso de imanación por rotaciones (haciendo que los dominios estén perfectamente perpendiculares al campo magnético aplicado), se obtienen menos pérdidas que en el caso de desplazamiento de paredes (simplemente porque no hay un factor de anomalía) pero se pierde también una susceptibilidad magnética tan elevada como la que corresponde al movimiento de paredes.

Chen [20] descubrió un comportamiento anómalo de la permeabilidad imaginaria en muestras en forma de hilo. El origen de estas anomalías no está claro, pero puede deberse a que el proceso de imanación de los materiales nanocristalinos sea más complejo que los expuestos aquí. Uno de los objetivos de este trabajo será comprobar si se dan las mismas anomalías en muestras en forma de cinta.

d) Inducción de anisotropía

Durante el recocido del precursor amorfo, es posible inducir anisotropías para modificar el ciclo de histéresis del material nanocristalino obtenido. El ciclo de histéresis correspondiente a una muestra sin anisotropía, correspondería al ciclo R en la

Figura 1.8. Hay dos métodos para inducir anisotropías: aplicando un campo magnético o aplicando una tensión mecánica.

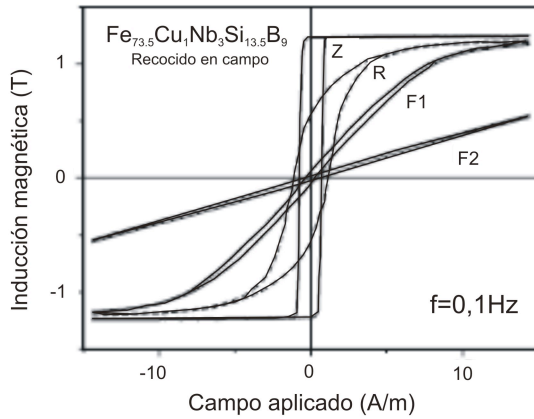


Figura. 1.8: Diferentes ciclos de histéresis de muestras nanocristalinas recocidas: *R* sin campo magnético, *F1* primero se cristalizó a 540 °C y después se recoció a 350 °C bajo la acción de un campo magnético. *F2* es el resultado de una cristalización bajo un campo magnético, *Z* es una nanocristalización a 540 °C bajo un campo magnético en el eje longitudinal de la muestra (de [3]).

longitudinal al eje de la muestra (ciclo *Z*), la imanación se debe básicamente a movimiento de paredes. En el caso de los ciclos *F1* y *F2*, el campo coercitivo es menor porque el proceso de imanación se debe básicamente a rotación de espines, dado que la anisotropía se ha inducido transversalmente al eje de la muestra.

La anisotropía inducida se genera básicamente sobre los granos de FeSi, por ordenamiento de pares atómicos según la teoría de Néel [21]. La anisotropía inducida será por tanto proporcional a la fracción de material nanocristalino y a la anisotropía inducida en los nanocristales.

Cuando una muestra se recuece bajo los efectos de un campo magnético la anisotropía inducida se da en la misma dirección que la del campo magnético. El efecto del campo magnético sólo puede ser notado por la muestra si el recocido se realiza a una temperatura inferior a la de Curie de los nanocristales (en torno a 600-700 °C).

La anisotropía generada está representada en la Figura 1.8, para el caso de un recocido bajo un campo

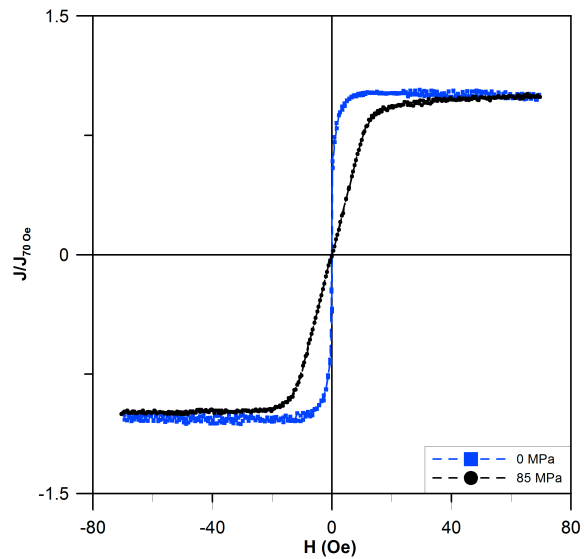


Figura. 1.9: Diferentes ciclos de histéresis de muestras recocidas por efecto Joule a distintas tensiones longitudinales

$$K_u = c_{nc} K_u^{FeSi} \quad (1.14)$$

donde c_{nc} es la proporción de nanocristales y K_u es la anisotropía magnética inducida.

Cuando una muestra se recuece bajo los efectos de una tensión mecánica la anisotropía inducida es transversal a la tensión (Figura 1.9). El origen de la anisotropía inducida de esta manera ha sido motivo de controversia. Herzer [22] propone que el origen es magnetoelástico. Debido a que la matriz amorfa se deforma y da lugar a tensiones internas, la anisotropía vendría entonces dada por una ecuación del tipo (1.2). Dos años más tarde Hoffmann et al. [23] profundizaron en el estudio de la anisotropía. Recociendo a diferentes tensiones, se obtuvieron muestras nanocristalizadas que posteriormente se relajaron a distintas temperaturas y durante distintos intervalos de tiempo, obteniendo que la anisotropía inducida no desaparecía completamente tras la relajación. Este resultado significa que la anisotropía inducida no es exclusivamente de carácter magnetoelástico y que por lo tanto también influye el ordenamiento atómico según la teoría de Néel [21].

Buttino et al. [24] volvieron de nuevo a apoyar la hipótesis de Herzer, al ver la evolución de la anisotropía inducida en función de la temperatura. Sus resultados sugieren un comportamiento de la anisotropía similar al de la anisotropía magnetoelástica con la temperatura, proporcional al coeficiente de magnetostricción.

Lachowicz [25] continuó sobre las hipótesis de [22] al realizar recocidos de muestras tensionadas: unas pre-recocidas con estructura ya nanocristalina y otras amorfas. De esta forma se obtiene que la anisotropía inducida sobre las muestras pre-recocidas es menor que la de las muestras inicialmente amorfas. Por esta razón considera que la anisotropía viene sobre todo de los nanocristales y por lo tanto el ordenamiento diatómico de Néel parecía la explicación de anisotropía más probable.

Varga [26] vuelve a dar un paso más a favor de la primera hipótesis de Herzer. La anisotropía en el sistema bifásico sigue la relación:

$$K_u = -\frac{3}{2}(p\lambda_c\sigma_c + (1-p)\lambda_a\sigma_a) \quad (1.15)$$

donde p es la proporción de material nanocristalino, λ_c es la magnetostricción de saturación de los nanocristales ($-8 \cdot 10^{-6}$), λ_a es la magnetostricción de saturación de la fase amorfa (10^{-6}), σ_c y σ_a son las tensiones soportadas por los cristales y por la matriz amorfa, respectivamente. En el caso de la composición del Finemet® los nanocristales presentan tal dureza que al eliminar la tensión que se aplica durante el recocido, éstos siguen tensionados y no se deforman $\sigma_c > 0$. La matriz amorfa se verá sometida a una compresión por lo que $\sigma_a < 0$. Por la dureza de los cristales $\sigma_c > \sigma_a$ y la anisotropía inducida será negativa.

En el caso de muestras de $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{84.5}\text{Zr}_2\text{Nb}_4\text{B}_{8.5}\text{Cu}_1$ (NANOPERM) y $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ (HITPERM), la anisotropía inducida por una tensión es paralela al sentido en que se aplica. La explicación es que los nanocristales de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ producidos en $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ también son muy duros y también permanecen tensionados, pero su magnetostricción de saturación es del orden de $65 \cdot 10^{-6}$, de esta forma la anisotropía inducida es negativa. Por el contrario, en el caso del NANOPERM, los cristales de hierro puro presentan poca dureza y se deforman con lo que al eliminar la tensión aplicada, éstos se ven comprimidos ($\sigma_c < 0$).

En el mismo año [27] observaron por medio de rayos X que los nanocristales tenían una ligera elongación preferente en el sentido de la tensión mecánica aplicada lo que confirmaba las ideas de [26].

d) Envejecimiento y temperatura de Curie

El envejecimiento en los materiales se ve acelerado si se someten a elevadas temperaturas. Las aleaciones amorfas ricas en Co a pesar de mostrar una elevada temperatura de Curie, no pueden trabajar a más de 100 °C. Los materiales nanocristalinos presentan poco envejecimiento a temperaturas inferiores a 150 °C. La temperatura de Curie de los materiales nanocristalinos basados en la composición del Finemet® está en torno a 590 °C. En el caso de los nanocristales de Co esta temperatura puede ser mucho mayor, pero los nanocristales de Co suelen ser mayores y por lo tanto presentan propiedades peores, además de una imanación de saturación inferior.

Noh et al. [28] estudiaron también los efectos de la concentración de Si en el comportamiento con la temperatura de materiales tipo Finemet®. Los resultados obtenidos (Figura 1.10) demuestran que la contribución a la imanación de saturación de la fase amorfa (360 °C) deja de notarse para las proporciones óptimas de Si en la composición química del nanocrystal. Sin embargo la temperatura de Curie de todo el material se ve reducida a 570 °C si se sobrepasa la concentración de 16 at %.

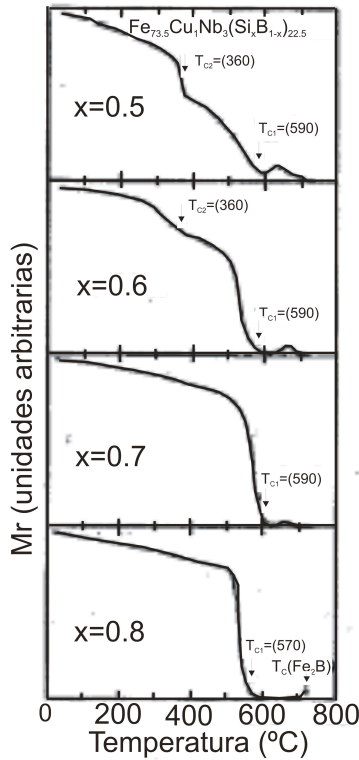


Figura. 1.10: Dependencia de la imanación relativa con la temperatura para diferentes concentraciones de Si (de [28]).

La temperatura de Curie de la fase amorfa aumenta considerablemente una vez alcanzada la nanocrystalización. En general se supone que el origen del aumento de la temperatura de Curie es el cambio de la composición de la fase amorfa al empobrecerse de Fe y de Si. El enriquecimiento en B también la aumenta [29]. Sin embargo, el efecto del enriquecimiento en niobio es el de disminuir la temperatura de Curie. A. Hernando et al. [30] compararon la temperatura de Curie de la fase amorfa residual de un material nanocrystalizado con la temperatura de Curie de un material amorfo de la misma composición que la fase amorfa residual. El resultado fue que la temperatura de Curie de la matriz amorfa de la muestra nanocrystalina era 100 °C superior. La explicación de esta divergencia se encontró en que los nanocrystalales originaban una interacción de canje capaz de penetrar en la fase amorfa. Por tanto la distancia entre los nanocrystalales, Λ , se puede determinar a partir de la temperatura de Curie del material amorfo T_C^{a*} , de la temperatura de Curie de la fase amorfa residual T_C^a , de la longitud de canje y de la temperatura de Curie de los nanocrystalales, T_C^{cr} :

$$T_C^a - T_C^{a*} = \frac{2L_{ex}}{\Lambda} (T_C^{a*} - T_C^{cr}) \quad (1.16)$$

Twaroski et al. [31] demostraron también que es posible originar nanocrystalales en proporción suficientemente baja como para que la distancia que los separa sea mayor

a la de canje. De esta forma, a temperatura superior a la de Curie de la fase amorfa se puede obtener un comportamiento superparamagnético.

1.2.3.- Vitroperm®

El material nanocristalino más estudiado ha sido el Finemet® debido seguramente a razones históricas ya que este fue el primer material magnético blando nanocristalino que se desarrolló. Dado que la composición química de este material ($\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$) es adecuada para obtener las mejores propiedades magnéticamente blandas, todos los demás materiales ricos en hierro no son sino variaciones de su composición. Una de las composiciones más existosas es la del Vitroperm®: $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ que se va a estudiar en este trabajo. Las muestras fueron amablemente suministradas por el Dr. G. Herzer de Vacuumschmelze.

Las propiedades físicas del Vitroperm®, son muy parecidas a las del Finemet®: Elevada imanación de saturación (según el fabricante 1,2 T [32]), una elevada permeabilidad (de unos 110000 a 1 kHz), un bajo campo coercitivo (5 mOe), resistencia eléctrica elevada 1,1-1,2 $\mu\Omega\cdot\text{m}$, una temperatura de Curie de aproximadamente 600 °C, una temperatura de cristalización de 500 °C y una magnetostricción de saturación muy cercana a 0 [3, 33].

Por estas semejanzas siempre se considera que las propiedades del Vitroperm® bajo unas determinadas condiciones de nanocristalización, serán prácticamente iguales a las del Finemet®.

1.3.- RECOCIDOS CON CORRIENTE

Los recocidos tradicionales presentan la ventaja de ser bastante conocidos tanto los procesos físicos que ocurren durante el recocido como las condiciones necesarias para obtener las características magnéticas adecuadas a la aplicación. Sin embargo

resultan relativamente caros, dado que exigen temperaturas elevadas (550°C) durante un largo intervalo de tiempo (una hora) en una atmósfera inerte. Por estas razones la industria está interesada en obtener una nanocrystalización más rápida. Aprovechando la resistencia a la corrosión de los materiales nanocrystalinos de composición parecida al Finemet[®], se pueden realizar recocidos rápidos calentando el material a temperaturas superiores a la de cristalización primaria de FeSi, durante pocos minutos, sin necesidad de una atmósfera inerte. Además una reacción más rápida daría posibilidades de fabricar productos comerciales de aleaciones nanocrystalinas con contenidos en Zr. Dada la reactividad de estos compuestos con el oxígeno del aire, unos recocidos rápidos darían un fuerte empuje a su comercialización.

El método de nanocrystalización rápida más común es el recocido por efecto Joule: los recocidos con corriente eléctrica aprovechan el calor que produce el paso de los electrones por la sección del material. Éste método presenta ventajas prometedoras con respecto al recocido tradicional dado que, por su rapidez (10-100 s), permite la nanocrystalización al aire libre.

1.3.1.- El proceso de nanocrystalización

En el caso particular de materiales similares al Finemet[®] se ha determinado que para obtener un recocido óptimo en vacío es necesario aplicar densidades de corriente en torno a los $20 \cdot 10^6$ A/m² durante 10-100 s [34]. Esta velocidad de recocido se obtiene a cambio de perder mucha información sobre los procesos que ocurren en la muestra. En particular, una de las mayores incógnitas por determinar es la temperatura de la muestra durante el recocido. Se han hecho muchos esfuerzos para medirla pero ninguno ha dado resultados fiables.

La resistencia de la muestra cambia con su temperatura de forma lineal siempre que no se den cambios estructurales, con lo que en el momento en el que haya algún cambio de conductividad, ya sea por nanocrystalización o cristalización, la resistencia cambiará y no será posible determinar la temperatura de la muestra.

La imanación de saturación de la muestra también cambia con la temperatura. Éste es un buen método para medir de forma indirecta la temperatura del material. Sin embargo cuando se alcanza la temperatura de Curie del estado amorfo (360 °C para Finemet®) no se puede seguir midiendo.

Colocar sobre la superficie del material termopares significa colocar sumideros de calor, de tal forma que las medidas quedan falseadas.

Por esta razón, se han realizado muchos esfuerzos para lograr modelos matemáticos que predigan la temperatura de la muestra durante el recocido. En particular, para muestras con forma de cinta. Allia et al. [35] propusieron un modelo simplificado basándose en que la resistencia del material es proporcional a la temperatura en la zona central de la muestra. También se menciona en este trabajo que los dos electrodos actúan como sumideros de calor, y que por lo tanto la muestra se mantiene amorfa en ambos extremos. La acción de los electrodos es, por tanto, una restricción a tener en cuenta porque las muestras deberán ser lo más largas posibles para que presenten una superficie homogéneamente recocida. Posteriormente, Zabala et al. [36] propusieron otro modelo más completo, considerando la evolución temporal de la temperatura hasta alcanzar el estado estacionario bajo condiciones de convección libre. También se consideró la variación de temperatura en el espesor de la muestra que resulta en un error del 0,1% (dado que suelen tener espesores de pocas decenas de micras).

$$\Delta T = \frac{RI^2e^2}{8kV} \quad (1.17)$$

donde ΔT es la variación de temperatura en el espesor de la muestra, R es la resistencia de la muestra, I es la intensidad de corriente, e es el espesor, k es la conductividad térmica y V es el volumen de la muestra.

Hasta el momento, el trabajo más completo en esta dirección es el realizado por Aștefănoei et al. [37]. En este artículo se da un modelo de la distribución de temperatura en la muestra en función del tiempo, tanto en su estado amorfo como durante la

nanocrystalización. Se tuvo también en cuenta la pérdida de calor tanto por radiación como por convección.

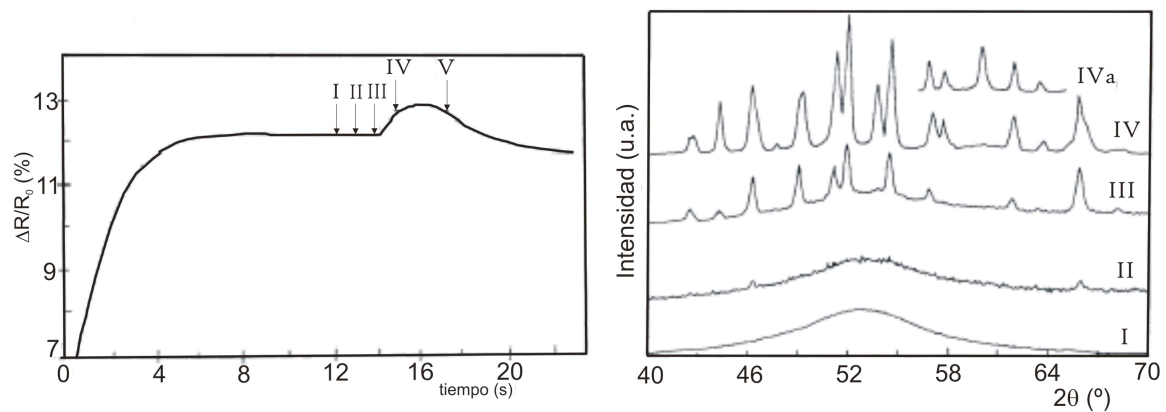


Figura 1.11: a) Variación de la resistencia relativa como función del tiempo de recocido de una muestra de $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$. Las flechas indican el tiempo de recocido de 5 muestras cuyos patrones de difracción se muestran en la Figura b. Las muestra IV y V muestran iguales patrones de difracción. La muestra IVa corresponde con un recocido en horno a 873 K (obtenido de [35]).

Dada la carencia de datos experimentales de la temperatura de la muestra durante el recocido, hay que buscar una alternativa para conocer si se produce una nanocrystalización. Allia et al. [38] estudiaron cada uno de los cambios de la resistencia eléctrica durante el proceso recociendo muestras a la misma densidad de corriente pero durante distintos intervalos de tiempo (Figura 1.11). De esta forma, estudiando los patrones de difracción de rayos-X junto con las permeabilidades iniciales se determinó que las relajaciones estructurales ocurrían tras el primer cambio de pendiente. Posteriormente aparece un máximo indicando una reacción exotérmica, que se debe a la formación de nanocristales, tras la cual la resistencia se mantiene constante, por lo que no se suponen más reacciones.

1.3.2.- Características de los recocidos por efecto Joule

Los recocidos por efecto Joule muestran una mejora de sus características mecánicas con respecto a los materiales recocidos en horno. Son mucho menos frágiles y más dúctiles [39], facilitando el trabajo posterior para cualquier aplicación (o incluso la caracterización de sus propiedades físicas). Las razones de esta mejora no están claras. Durante el recocido se producen reacciones de nanocrystalización muy rápidas y

dan lugar a compuestos no estequiométricos. Gupta et al. [39] consideraron que el origen de la fragilidad de los materiales recocidos con horno está en la elevada concentración de B en torno a los nanocristales de FeSi. Sin embargo en el recocido por efecto Joule los átomos de B se quedan atrapados en los nanocristales y podría ser que por esta razón las propiedades mecánicas se vean mejoradas.

El tamaño de grano es bastante menor (en torno a 10 nm [40, 41]) frente a los 20 nm de los recocidos tradicionales y la proporción de material nanocristalino se encuentra entre 0,5-0,8. Según el modelo de anisotropía aleatoria de Herzer la anisotropía y el campo coercitivo del material dependen de la sexta potencia del tamaño del grano. Esta fuerte dependencia abre la posibilidad de que presenten un campo coercitivo menor.

Por desgracia, estos recocidos muestran dos importantes desventajas con respecto a los recocidos tradicionales:

1º) Presentan mucha sensibilidad a las condiciones en las que se realizan. Como ya se verá más adelante, resultan críticos factores como que se realice en vacío, en una cámara cerrada a presión atmosférica, bajo un flujo de aire, con una sobrepresión, o al aire libre. Todas estas características determinan el intercambio de calor de la muestra con el medio, y por lo tanto se darán cristalizaciones muy diferentes y propiedades magnéticas que incluso pueden llegar a ser antagónicas.

Por esta razón es difícil lograr repetibilidad en los recocidos realizados por este método, y resulta muy importante controlar todas las variables. En especial, los efectos de las condiciones ambientales de recocido se acusan cuando aparecen las fases duras por un exceso de densidad de corriente, obteniéndose ciclos de histéresis constreñidos [42, 43].

2º) La corriente eléctrica induce una anisotropía inevitable [44]. Si partimos de la ley de Ampère, suponiendo que la muestra tiene una anchura w infinita con respecto a su grosor d y que pasa por su sección una densidad de corriente J , se tiene que (Figura 1.12):

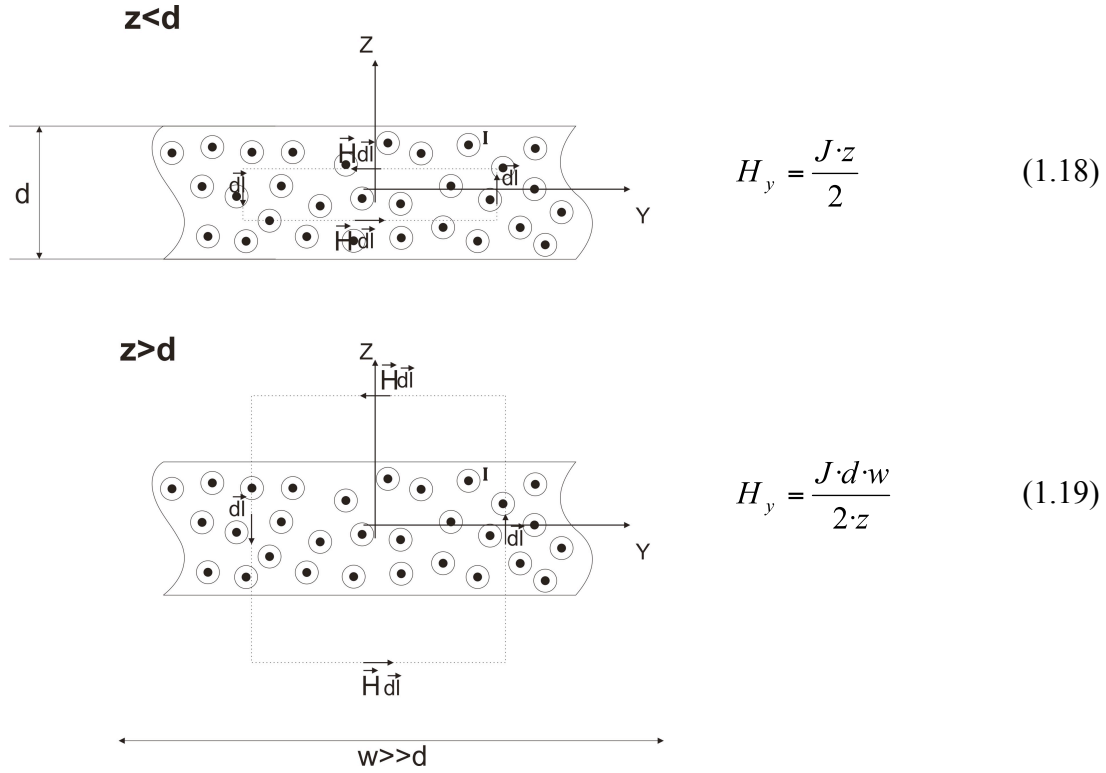


Figura 1.12: Aplicación de la ley de Ampère a una sección de muestra amorfa durante un recocido por efecto Joule.

Según los resultados de las ecuaciones (1.18) y (1.19) se puede ver que el campo magnético generado en la muestra durante el recocido tiene la siguiente distribución (Figura 1.13):

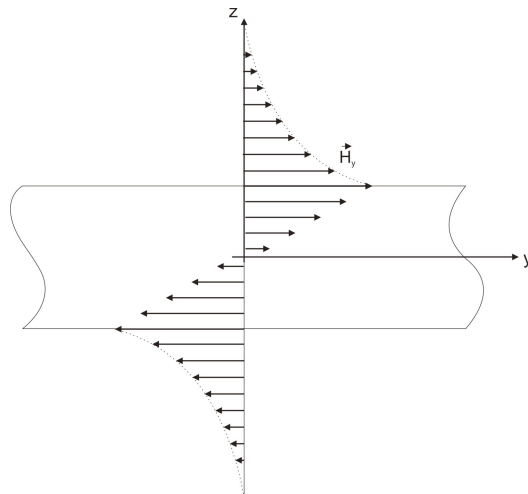


Figura 1.13: Distribución del vector campo magnético en la muestra durante el recocido [44]

El módulo máximo del vector campo H será, suponiendo valores típicos de un recocido en una tira amorfa de Finemet[®] $J=25 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2$, $w=8,3 \text{ mm}$, $z=d=20 \text{ }\mu\text{m}$, de $H=250 \text{ A/m}$. Este valor de campo, es muy pequeño aunque podría ser suficiente como para crear una anisotropía inducida capaz de cambiar el patrón de los dominios magnéticos en la muestra.

En principio se puede pensar que la forma de evitar esta posible anisotropía, originando un eje fácil en el eje longitudinal, está en recocer con corriente en el sentido transversal de la muestra e inducir la anisotropía en el sentido longitudinal. Sin embargo, no nanocristaliza debajo de los electrodos, de tal forma que el resultado es un recocido inhomogéneo en la sección del material. La única forma de eliminar este efecto es calentar la muestra a una temperatura superior a la de Curie de los nanocristales. En el caso de los materiales tipo Finemet[®], esta temperatura se encuentra cerca de la de formación de la fase dura de FeB, por estas razones, para estas muestras, la anisotropía transversal resulta inevitable.

Sin embargo, una vez controladas las condiciones, de una forma muy económica, se consiguen propiedades magnéticas prácticamente idénticas a las muestras recocidas tradicionalmente: campo coercitivo muy bajo, magnetostricción nula, elevada imanación de saturación y la posibilidad de modificar los ciclos de histéresis induciendo anisotropías.

1.4.- OBJETIVOS

En las dos últimas décadas se ha trabajado intensamente en los recocidos en horno de distintas aleaciones para obtener materiales nanocristalinos. El objetivo general de estos recocidos es lograr un entendimiento más profundo de las funciones de cada uno de los elementos que los componen, o bien mejorar las características ya existentes. Los recocidos rápidos no han sido cuidadosamente estudiados, quizás por los buenos resultados obtenidos por la forma tradicional, y porque al ser rápidos, no se obtienen muchos datos importantes durante el proceso de recocido.

Como ya se ha comentado con anterioridad, el recocido por efecto Joule es el más utilizado y por lo tanto el más conocido de los recocidos rápidos. En particular los estudios previos de Tiberto, Allia et al. [34, 35, 38, 41, 45] han dado las bases para controlar los recocidos. En este trabajo se pretende profundizar más en las maneras de conseguir repetitividad en las propiedades de los materiales recocidos en una atmósfera inerte y estudiarlas según las diferentes condiciones a las que se someten las muestras durante el recocido.

Primeramente se presentarán las técnicas experimentales que se han desarrollado para realizar y caracterizar los recocidos. En particular se explicará el sistema de medida de magnetostricción, dado que representa una cierta novedad como sistema de medida. En el tercer capítulo se mostrarán teóricamente las propiedades de las muestras recocidas en función de los distintos parámetros que controlan el intercambio de calor de la muestra con el medio.

En el cuarto capítulo se determinará experimentalmente la presión de gas más adecuada del rango 10 a 80 mbar para realizar los recocidos. Además se determinarán las densidades de corriente a las que ocurren los procesos magnéticos de interés para su estudio. En un segundo apartado se estudiará la evolución de las propiedades magnéticas a densidades de 20 a 35 MA/m², que es donde se dan los cambios más importantes en la estructura y propiedades magnéticas.

En el quinto capítulo se pasará a inducir anisotropías para estudiar sus efectos en la magnetostricción, histéresis y en la permeabilidad magnética y su dependencia con la frecuencia.

Referencias

- [1]- W. Klement, Jr., R.H. Willens, P. Duwez, *Nature* **187**, p. 869 (1960).
- [2]- C. C. Tsuei, P. Duwez, *J. Appl. Phys.*, **37(1)**, p. 435 (1965).
- [3]- G. Herzer, *Handbook of Magnetic Materials, Vol 10*. Ed. K. H. J. Buschow, Elsevier Science B. V., 1997.
- [4]- M. E. McHenry, M. A. Willard, D. E. Laughlin, *Prog. Mat. Sci.* **44**, p. 291 (1999).
- [5]- X. Su, F. Yin, Z. Li, N.Y. Tang, M. Zhao, *J. All. Comp.* **396**, p. 156 (2005).
- [6]- R. B. Schwarz , W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **51(5)**, p. 415 (1983).
- [7]- R. B. Schwarz, C. C. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **49(3)**, p. 146 (1986).
- [8]- A. Inoue, T. Zhang, A. Takeuchi, W. Zhang, *Mat. Trans. JIM* **37(4)**, p. 636 (1996).
- [9]- Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **64(10)**, p. 6044 (1988).
- [10]- T. H. Noh, M. B. Lee, H. J. Kim, I. K. Kang, *J. Appl. Phys.* **67(9)**, p. 5568 (1990).
- [11]- Z. Whang, K. He, S. He, Y. Zhang, Y. Fu, L. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **171**, p. 300 (1997).
- [12]- G. Herzer, *Mat. Sci. and Eng. A*, **133**, p. 1 (1991).
- [13]- G. Herzer, *IEEE Trans. Mag.* **26(5)**, p. 1397 (1990).
- [14]- R. Alben, J. J. Becker, M. C. Chi, *J. Appl. Phys.* **49(3)**, p. 1653 (1978).

- [15]- S. Chikazumi, *physics of ferromagnetism*, segunda edición (1997), Oxford University Press, pp. 551-558.
- [16]- D. X. Chen, J. L. Muñoz, IEEE Trans. Mag. **33(3)**, p. 2229 (1997).
- [17]- J. E. L. Bishop, P. G. Collar, E. W. Lee, J. Phys. D: Appl. Phys., **4**, p. 1221 (1971).
- [18]- J. E. L. Bishop, J. Phys. D: Appl. Phys. **4**, p. 1235 (1971).
- [19]- K. M. Polivanov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz, **16** p. 446 (1952).
- [20]- D. X. Chen, App. Phys. Lett. **88**, p. 172505/1 (2006).
- [21]- M.L. Néel, J. Phys. Radium, **15(4)**, p. 225 (1954).
- [22]- G. Herzer, IEEE Trans. Mag. **30(6)**, p. 4800 (1994).
- [23]- B. Hofmann, H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater. **152**, p. 91 (1996).
- [24]- G. Buttino, J. Magn. Magn. Mater. **170**, p. 211 (1997).
- [25]- H. K. Lachowicz, J. Magn. Magn. Mater. **173**, p. 287 (1997).
- [26]- L. K. Varga, J. Magn. Magn. Mater. **254-255**, p. 477 (2003).
- [27]- M. Ohnuma, k. Hono, T. Yanai, H. Fukunaga, Y. Toshizawa, Appl. Phys. Lett. **83(14)**, p.2859 (2003).
- [28]- T. H. Noh, W. K. Pi, H. J. Kim, I. K. Kang, J. Appl. Phys. **69(8)**, p. 5921 (1991).
- [29]- R. Hasegawa, R. Ray, J. Appl. Phys. **49**, p. 4174 (1978).
- [30]- A. Hernando, I. Navarro, P. Gorría, Phys. Rev. B **51(5)**, p. 3281 (1995).

[31]- K. Twaroski, M. Kuźmiński, A. Ślawska-Waniewska, H. K. Lachowicz, G. Herzer, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, p. 449 (1995).

[32]-<http://www.vacuumschmelze.de/dynamic/en/home/products/materialsampparts/softmagnetic/amorphousamnpnanocrystalline/vitroperm.php>

[33]- G. Herzer, *Amorphous and nanocrystalline soft magnets*, Proceedings of the NATO Study Institute on Magnetic Hysteresis in Novel Materials, Ed. George C. Hadjipanayis, Nato ASI Series (Series E: Applied Sciences Vol. 337), Kluwer Academic Publishers (Dordrecht/Boston/London) 1997.

[34]- P. Tiberto, V. Basso, C. Beatrice, G. Bertotti, J. Magn. Magn. Mater. **160**, p. 271 (1996).

[35]- P. Allia, M. Baricco, P. Tiberto, F. Vinai, Phys. Rev. B, **47(6)**, p. 47 (1993).

[36]- N. Zabala, J. M. Barandiarán, J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, p. 2607 (1995).

[37]- I. Aștefănoei, -D. Radu, H. Chiriac, Phys. Stat. Sol. (a), **202(13)**, p. 2419 (2005).

[38]- P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, F. Vinai, Appl. Phys. Lett. **63(20)**, p. 2759 (1993).

[39]- A. Gupta, N. Bhagat, G. Principi, A. Maddalena, N. Malhotra, B. A. Dasannacharya, P. S. Goel, H. Amenitsch, S. Bernstorff, Intermetallics **8**, p. 287 (2000).

[40]- R. Houssa, V. Franco, a. Conde, J. Magn. Magn. Mater. **203**, p. 199 (1999).

[41]- P. Allia, M. Baricco, M. Knobel, P. Tiberto, F. Vinai, Phil. Mag. B **68(6)**, p. 853 (1993).

[42]- C. Morón, C. Aroca, M. C. Sánchez, E. López, P. Sánchez, IEEE Trans. Mag. **30(1)**, p. 53 (1994).

- [43]- P. Gupta, A. Gupta, V. Franco, A. Conde, J. Appl. Phys. **101**, p. 033909 (2007).
- [44]- M. D. Michelena, *Estudio de dispositivos magnetométricos. Aplicación al programa Nanosat.* tesis doctoral, capítulo 4, p. 101 (2004).
- [45]- P. Allia, P. Tiberto, M. baricco, F. Vinai, Rev. Sci. Instrum. **64(4)**, p. 1053 (1993).

Capítulo 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1.- INTRODUCCIÓN

Durante el desarrollo de este trabajo se han diseñado y fabricado diversos sistemas para la caracterización de las muestras nanocristalinas. La mayor parte de los sistemas han sido contruidos siguiendo los esquemas estándar salvo el Sistema Óptico de Medida de Magnetostricción (S.O.M.M.), que supone una cierta novedad en este tipo de aparatos dado que se utiliza una fibra óptica en modo bidireccional, es decir, se utiliza el mismo canal de emisión de luz para la recepción de la señal debida a la elongación del material. Se construyó también una cámara para realizar los recocidos con corriente de las muestras amorfas de Vitroperm[®] en condiciones controladas de flujo de gas inerte (argón). A continuación se repasarán los sistemas de medida que se han fabricado o utilizado.

2.2.- CÁMARA DE RECOCIDOS

2.2.1.- Condiciones ambientales del recocido

Los recocidos por efecto Joule se caracterizan por lograrse cualidades similares a las de muestras recocidas con horno en sólo unos 10-100 s de tratamiento. Debido a esta velocidad de reacción y a que las muestras tipo Finemet[®] (como Vitroperm[®], que es la que se va a estudiar en este trabajo) son muy resistentes a la corrosión, no es necesario, en principio, realizar los recocidos en una atmósfera inerte o en vacío.

Las condiciones de vacío darían lugar a unas muestras nanocristalizadas muy homogéneamente (véase el capítulo 3) [1], pero se requieren bombas de vacío y cierres herméticos. Esto impide la construcción de un sistema versátil (con la capacidad de introducir tensiones a las muestras durante el recocido) fácil de construir.

Dado que se pretende inducir anisotropía por medio de tensiones a las muestras, y a que el montaje debe ser barato y fácil de reproducir en cualquier laboratorio, se va a utilizar una atmósfera de argón. De esta forma se evitan los efectos que podrían originar

improbables oxidaciones. El argón procedente de una botella entrará por la sobrepresión directamente en la cámara de recocidos.

2.2.2.- Descripción del montaje

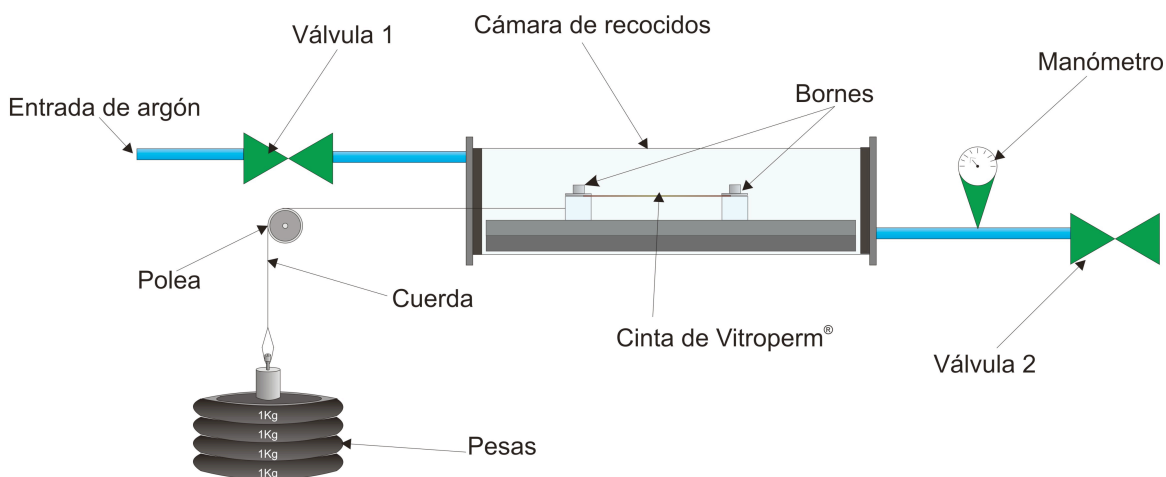


Figura 2.1: Esquema del sistema para realizar los recocidos.

Como se puede ver en la Figura 2.1 el sistema consiste en una válvula que controla la entrada de argón en la cámara de recocidos (consistente en una tubería de metacrilato) donde se hace pasar la corriente eléctrica a través de la muestra de Vitroperm[®] amorfo. Uno de los dos bornes está fijo y el otro tiene un grado de libertad de movimiento para poder realizar recocidos con una tensión mecánica e inducir anisotropías por medio de tensiones originadas por un conjunto de pesas unidas por una cuerda. A la salida de la cámara de recocidos se encuentra un manómetro (máxima presión 100 mbar) para controlar la presión durante el recocido por medio de la válvula 2.

Con ésta cámara es posible realizar recocidos a una presión constante de argón cerrando por completo la válvula de salida y controlando la de entrada de argón hasta obtener la presión deseada. También es posible realizar recocidos con un flujo de argón, que puede ser controlado de manera indirecta de la siguiente forma: La ecuación de

continuidad para un fluido incompresible al pasar de una tubería de sección S_1 con una velocidad v_1 a otra de sección S_2 con velocidad v_2 sigue la expresión:

$$S_1 v_1 = S_2 v_2 \quad (2.1)$$

La ecuación de Bernoulli para un fluido que pasa de una región a presión P_1 a otra de presión P_2 a diferentes alturas y_1 e y_2 es:

$$P_1 + \rho g y_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = P_2 + \rho g y_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 \quad (2.2)$$

Como se observa en la Figura 2.1 hay tres diferentes tuberías de 3 diferentes secciones determinadas por la apertura de las válvulas 1 S_1 , la cámara de recocidos S_2 y la válvula 2 S_3 , con lo que:

$$S_1 v_1 = S_2 v_2 = S_3 v_3 \quad (2.3)$$

Se supone que la velocidad del gas es nula en la botella de argón y se encuentra a presión P_{Ar} . Cuando la válvula 1 se abre completamente (hasta una sección S_1) el sistema se encontrará a una presión P determinada por cuánto se haya abierto la sección de la tubería de la válvula 2 (S_3). La presión a la salida es la presión atmosférica P_{atm} . Con estas consideraciones, suponiendo que el gas se encuentra siempre en el mismo plano horizontal, se obtienen dos expresiones de las velocidades v_1 y v_3 a partir de (2.2):

$$v_1 = \sqrt{\frac{2(P_{Ar} - P)}{\rho}} \quad (2.4)$$

$$v_3 = \sqrt{\frac{2(P - P_{atm})}{\rho}} \quad (2.5)$$

Aplicando la igualdad dada por el primer y el último término de (2.3) se obtiene:

$$S_1 \sqrt{(P_{Ar} - P)} = S_3 \sqrt{(P - P_{atm})} \quad (2.6)$$

Despejando P :

$$P = \frac{S_1^2 P_{Ar} + S_3^2 P_{atm}}{S_3^2 + S_1^2} \quad (2.7)$$

Sustituyendo (2.7) en (2.5) y utilizando la igualdad de los dos últimos términos de (2.3) se obtiene, despejando v_2 :

$$v_2 = \frac{1}{S_2} \sqrt{\frac{2(P_{Ar} - P_{atm})}{\rho}} \left(\frac{S_1 S_3}{\sqrt{S_1^2 + S_3^2}} \right) \quad (2.8)$$

La velocidad v_2 es la velocidad del flujo de aire en el interior de la cámara y por tanto la velocidad de flujo que afecta a la muestra durante el recocido.

Para hacer variar la velocidad de flujo dentro de la cámara bastará con variar S_1 y S_3 , de la siguiente forma:

1. Sin dejar paso de argón al sistema, se abre por completo la válvula 2 de tal forma que S_3 está abierta al máximo.
2. Se deja paso al argón abriendo la válvula 1 (S_1) hasta obtener en el manómetro una lectura de presión P_0 .
3. Para mantener la presión constante durante el recocido se cierra la válvula 2 hasta obtener una presión final determinada P_f .

La velocidad del flujo en la cámara será mayor cuanto mayor sea el valor de la presión inicial.

Como ejemplo numérico de la dependencia de la velocidad del gas con la presión inicial, se va a suponer que la apertura máxima de las válvulas 1 (S_1) y 2 (S_3) es de 1 u.a., que la presión atmosférica es 1 u.a., que la presión dentro de la botella de

argón es de 100 u.a., que la densidad del gas es de 2 u.a., y que la sección de la cámara (S_2) es de 1 u.a.

Primero se hace que, con la sección S_3 abierta al máximo, se obtenga una presión inicial de 10 u.a. abriendo S_1 . El valor de S_1 sería de 0,32 u.a. A continuación cierro S_3 hasta obtener un valor de presión de 40 u.a. El valor de S_3 sería de 0,39 u.a. Sustituyendo estos valores en (2.8) se obtiene que la velocidad v_2 , a la presión final, es de 2,45 u.a. Repitiendo este proceso para otros valores de la presión inicial, se obtienen los resultados expuestos en la Tabla 2.1.

P_0	P_f	S_1	S_3	v_2
10	40	0,32	0,39	2,45
15	40	0,41	0,50	3,14
20	40	0,49	0,61	3,78
25	40	0,57	0,70	4,38
30	40	0,64	0,80	4,99
35	40	0,72	0,90	5,60

Tabla 2.1: Ejemplo del comportamiento de la velocidad de flujo de gas que afecta a la muestra para diferentes presiones iniciales manteniendo la presión final constante (para que la única diferencia sea la velocidad del flujo de aire sin cambiar la presión durante el recocido).

De esta forma queda demostrada la capacidad del sistema de variar la velocidad del flujo de gas durante el recocido sin cambiar la presión a la que se realiza el recocido (P_f).

Dado que no se dispone de ningún caudalímetro y se desconocen las secciones S_1 y S_3 , no es posible medir la velocidad del gas dentro de la cámara de recocidos. Sin embargo el control de P_0 y P_f es una manera indirecta de controlar el flujo de gas y, como se ha visto en la Tabla 2.1, cuanto mayor sea P_0 mayor será la velocidad de flujo.

La corriente eléctrica que pasará a través de la muestra tendrá que ser calculada para obtener una temperatura adecuada de nanocrystalización (500-550 °C). Para dar un orden de magnitud del valor típico de la densidad de corriente necesaria para alcanzar la nanocrystalización se va a suponer un recocido en vacío. Considerando que el trabajo

generado por la corriente eléctrica (por efecto Joule) es igual al calor emitido por radiación, se obtiene la siguiente igualdad:

$$\rho J^2 V = A_l \sigma \varepsilon (T^4 - T_0^4) \quad (2.9)$$

donde ρ es la resistividad de la muestra, J es la densidad de corriente, V es el volumen de la muestra, A_l es la suma de las superficies a través de las que se realiza el intercambio de calor por radiación, σ es la constante de stefan-Boltzmann, ε es la constante de emitancia térmica del material, T es la temperatura de la muestra y T_0 es la temperatura ambiente. Despejando J en (2.9) se obtiene que la densidad de corriente necesaria para alcanzar la temperatura T es:

$$J = \sqrt{\frac{A_l \sigma \varepsilon (T^4 - T_0^4)}{V \rho}} \quad (2.10)$$

Suponiendo un material de dimensiones $100 \times 8 \times 0,02 \text{ mm}^3$, $\rho = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{m}^{-1}$, $\varepsilon = 0,3$, $T_0 = 298 \text{ K}$, y $T = 798 \text{ K}$ la densidad de corriente necesaria es:

$$J = 21,25 \text{ MA/m}^2$$

Para la sección de la muestra se necesitaría una corriente de 3,4 A. Este es un valor fácil de conseguir con la fuente usada en este trabajo (Agilent® 3634). Este valor va a cambiar dependiendo de las condiciones ambientales del recocido según se verá en el capítulo siguiente.

2.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es el método más extendido para determinar la estructura cristalina de los materiales. La ley de Bragg establece que la difracción de rayos X producida por diferentes planos cristalinos es constructiva cuando el desfase es 2π . Matemáticamente esta ley se representa como:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.11)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre planos cristalográficos y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

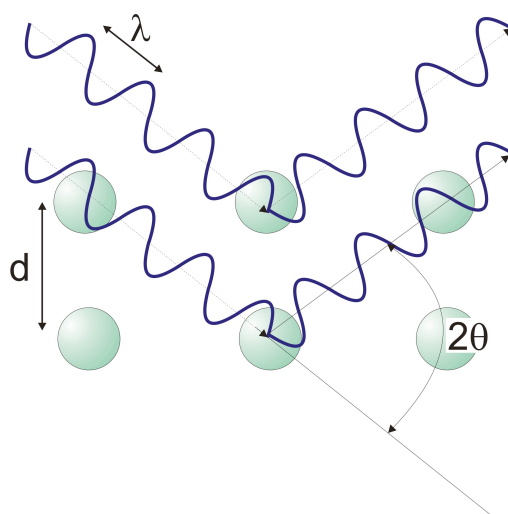


Figura 2.2: Ilustración de la ley de Bragg.

El sistema de rayos X utilizado es un difractómetro Philips X'Pert MPD con fuente de radiación de Cu K_{α} . El uso que se hizo de esta técnica fue determinar las posibles fases cristalinas (en el caso de que se den) una vez recocida la muestra.

Los materiales amorfos presentan prácticamente el mismo tipo de patrón de difracción de los líquidos, dada su naturaleza desordenada. Esto significa que en el estado amorfo sólo se observará un halo de intensidad centrada en torno a $2\theta = 23^\circ$. El estado nanocristalino (cristales de unos diámetros cercanos a 20 nm) da lugar a un máximo más definido que el de un material amorfo. Cuanto menor sea el tamaño de los cristales mayor será el ensanchamiento de los máximos de difracción y más se parecerá al patrón de rayos X de un material amorfo.

Si la muestra se recuece hasta alcanzar temperaturas suficientes para aumentar el tamaño de grano considerablemente ($T > 873$ K), el halo se define más y alcanza el

patrón de rayos X de las distintas capas de los cristales presentes en la muestra. Cada geometría cristalina y composición dará lugar a un patrón de difracción prácticamente único. De esta forma, conociendo los patrones de difracción de todos los posibles compuestos que pueden generarse durante el proceso de recocido, se pueden distinguir los cristales que conforman las muestras.

Un cristal ideal se supone de dimensiones infinitas. Dado que este no es el caso, (en especial en materiales nanocristalinos), los máximos de difracción presentarán un ensanchamiento. Del ensanchamiento se puede calcular el tamaño medio del grano por medio de la fórmula de Scherrer [2]:

$$d = \frac{K\lambda}{2\Delta\theta\cos\theta_0} \quad (2.12)$$

donde d es el diámetro medio de grano, K es una constante que oscila entre 0,87 y 1,0, (en este trabajo se tomará $K=1$), $\Delta\theta$ es la anchura a mitad de altura del pico de difracción, y θ_0 es el punto angular en que se encuentra el máximo. Cuanto mayor sea el cristal, menor será el ensanchamiento de los máximos, por eso esta fórmula da buenos resultados para cristales de tamaños inferiores a 200 nm.

El posible error en la medida del diámetro medio de los cristales se deberá principalmente a que los elementos que conforman el aparato de difracción no son ideales, a la posible existencia de defectos en los granos (sobre todo en el caso de recocidos rápidos es de esperar que haya muchos defectos), o a diferentes tensiones en la red cristalina. Por estas razones el tamaño del diámetro medio de los granos que se presentan en este trabajo es más bien orientativo del orden de magnitud.

2.4.- MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES

La microscopía de transmisión de electrones (acrónimo en inglés T.E.M.) es uno de los métodos de visualización de mayor resolución [3]. Debido a la naturaleza ondulatoria de los electrones se pueden conseguir resoluciones muy inferiores al nanómetro. El primer microscopio electrónico de transmisión fue fabricado por Ernst

Ruska en 1931. El funcionamiento del T.E.M. está representado en la Figura 2.3 de manera esquemática.

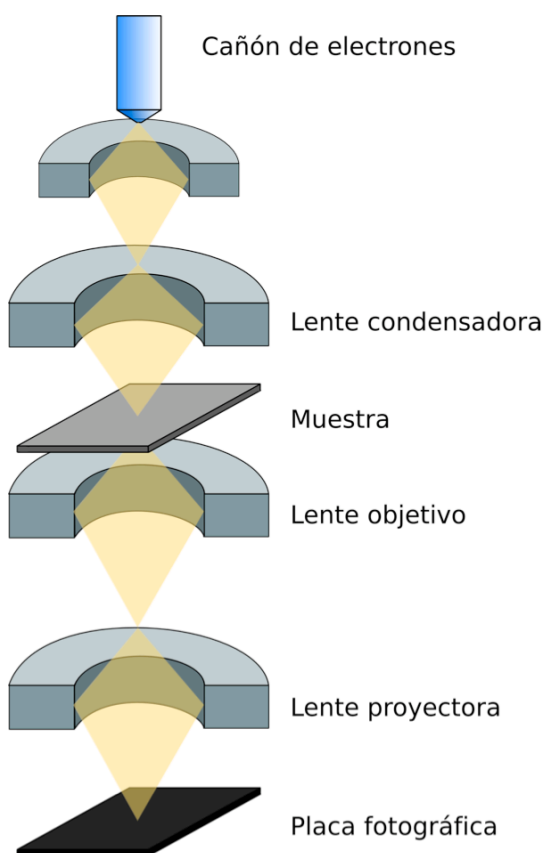


Figura 2.3: Esquema del funcionamiento de un microscopio de transmisión de electrones.

Todo el sistema de medida y la muestra se encuentran en vacío. Bajo estas condiciones, un filamento de tungsteno por el que pasa una corriente eléctrica emite electrones. Este hilo de tungsteno y una serie de lentes electrostáticas (que aceleran el haz) conforman el cañón de electrones. La repulsión de los electrones hace que el haz se abra, por eso son necesarias una serie de lentes condensadoras del haz que lo guían hasta la muestra a estudiar. Las lentes condensadoras son electroimanes que producen un campo magnético que por la fuerza de Lorentz concentran el haz.

En la muestra los electrones son desviados de su trayectoria por la interacción de repulsión con los átomos del material.

Esta es una de las desventajas de este tipo de microscopía. Son necesarias muestras muy finas para que los electrones puedan atravesarlas y el haz pueda ser enviado a una placa fotográfica, una pantalla de fósforo o una cámara C.C.D.

Las muestras de este trabajo tienen un grosor de unas 20 μm y requieren un tratamiento de erosión para que puedan ser observadas con T.E.M. (típicamente es necesario un grosor menor de 200 nm). La erosión se realizó por bombardeo de iones de Ar, que originan un agujero de unos 3 mm de diámetro en la muestra. Los bordes de este agujero tienen un grosor adecuado para observar la (nano)cristalización de las muestras con la técnica T.E.M.

2.5.- MEDIDAS DE IMANACIÓN

2.5.1.- Método de inducción

El método de inducción usado en este trabajo consta de un par de bobinas de Helmholtz que generan un campo magnético que imana a la muestra. La imanación de la muestra se mide por la fuerza electromotriz inducida (f.e.m.) en un bobinado secundario que está conectado a un integrador para recibir señal de flujo magnético. Por la ley de Faraday para que haya una f.e.m. es necesaria una variación del flujo. Por esta razón la imanación de la muestra sólo puede ser medida en campos variables.

El flujo en el bobinado secundario tras integrar la f.e.m. tendrá la expresión:

$$\Phi(t) = N \int \vec{B}(t) \cdot d\vec{S} \Rightarrow \Phi(t) = \mu_0 N (H(t) \cdot S_{\text{secundario}} + M(t) \cdot S_{\text{muestra}}) \quad (2.13)$$

donde $\Phi(t)$ es el flujo en función del tiempo, N es el número de espiras del secundario, B es la inducción magnética, $S_{\text{secundario}}$ es la superficie del secundario y S_{muestra} de la muestra, μ_0 es la permeabilidad del vacío, H es el campo creado por las bobinas de Helmholtz y M es la imanación de la muestra. Como el objetivo de este sistema es medir exclusivamente la imanación de la muestra, se suele añadir otro secundario en serie de manera que cancele el flujo debido al secundario, obteniendo por tanto:

$$\Phi(t) = \mu_0 \cdot N \cdot M(t) \cdot S_{\text{muestra}} \Rightarrow M(t) = \frac{\Phi(t)}{\mu_0 N S_{\text{muestra}}} \quad (2.14)$$

Desafortunadamente, las propiedades magnéticas del material cambian con la frecuencia del campo aplicado debido a la generación de corrientes de Foucault. Cuanto menor sea la frecuencia, mejor se medirá la imanación del material. En este trabajo se utilizó una fuente AC (Agilent 6813B) capaz de generar un offset en el voltaje tanto negativo como positivo. Haciendo que la salida AC sea de 0 V y variando el offset, se puede hacer un sistema de medidas de ciclos de histéresis bajo un campo cuasiestático. Cada variación del offset dará lugar a una f.e.m. inducida en el secundario que será

integrada por el flúxmetro (Walker LDJ MF-10D). La compensación del sistema se llevará a cabo calibrando el secundario sin muestra, y restando esta señal a la obtenida con muestra. Todo el proceso de medida se controla por ordenador (Figura 2.4).

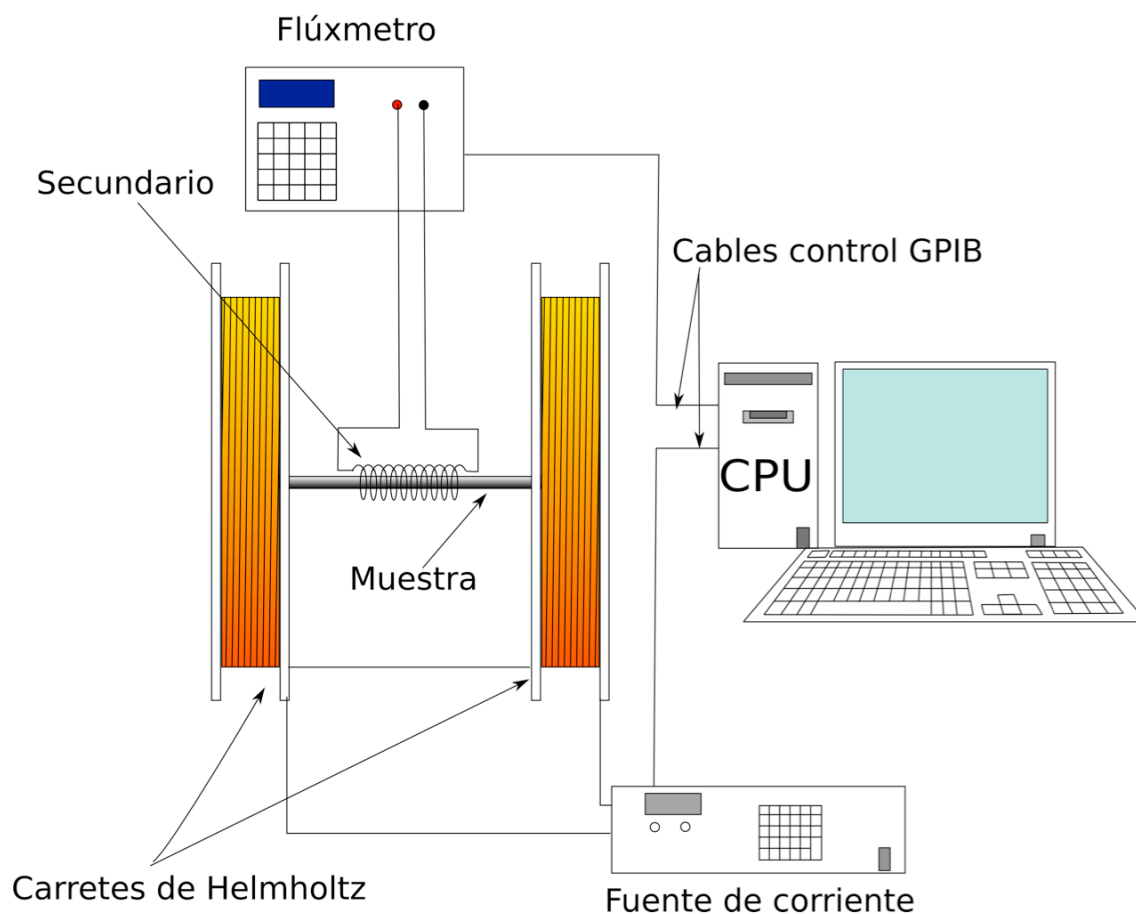


Figura 2.4: Esquema del sistema de medida de ciclos de histéresis fabricado.

En este trabajo se utilizarán dos carretes Helmholtz fabricados en el laboratorio con las siguientes características:

- 1º) Diámetro 12 cm, constante de campo 185 Oe/A (un único eje).
- 2º) Bobinas cuadradas Helmholtz en 3 ejes. Longitud de lado de 35 cm, constante de campo 4,7 Oe/A.

2.5.2.- Magnetómetro de muestra vibrante (del inglés V.S.M.)

Este tipo de magnetómetro se utiliza para obtener medidas de momento magnético a campos magnéticos constantes [4]. Se hace vibrar la muestra entre dos secundarios, y de esta forma se induce una f.e.m. debida al momento magnético de la muestra. Suponiendo que la muestra imanada actúa como un dipolo de momento magnético m , la inducción magnética B , a una distancia r será:

$$\vec{B}(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\vec{m}}{r^3} - \frac{3(\vec{m} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} \right) \quad (2.15)$$

Al hacer variar la posición del dipolo en función del tiempo $R(t)$, cambiará la inducción magnética creando así una f.e.m. inducida en los secundarios:

$$\frac{\partial B}{\partial t} = \frac{\partial \vec{R}(t)}{\partial t} \cdot \vec{\nabla}_r B(r) \quad (2.16)$$

Con un lock-in es posible llevar a cabo la detección en fase de la señal con mucha precisión. Si se aplica un campo magnético externo constante, la única señal será la generada por la vibración de la muestra.

El modelo de V.S.M. utilizado (ADE Magnetics modelo EV-7) dispone de un horno/criostato, que permite medidas de -190 a 750 °C (Figura 2.5). Así se puede determinar la temperatura de Curie de un gran número de muestras con distintas composiciones. En particular el Vitroperm[®] nanocristalizado tiene la temperatura de Curie en torno a 700 °C, con lo que este aparato es suficiente para determinarlo. La inducción magnética máxima producida por el electroimán es de 2,2 T y la sensibilidad es de 0,5 μ emu.

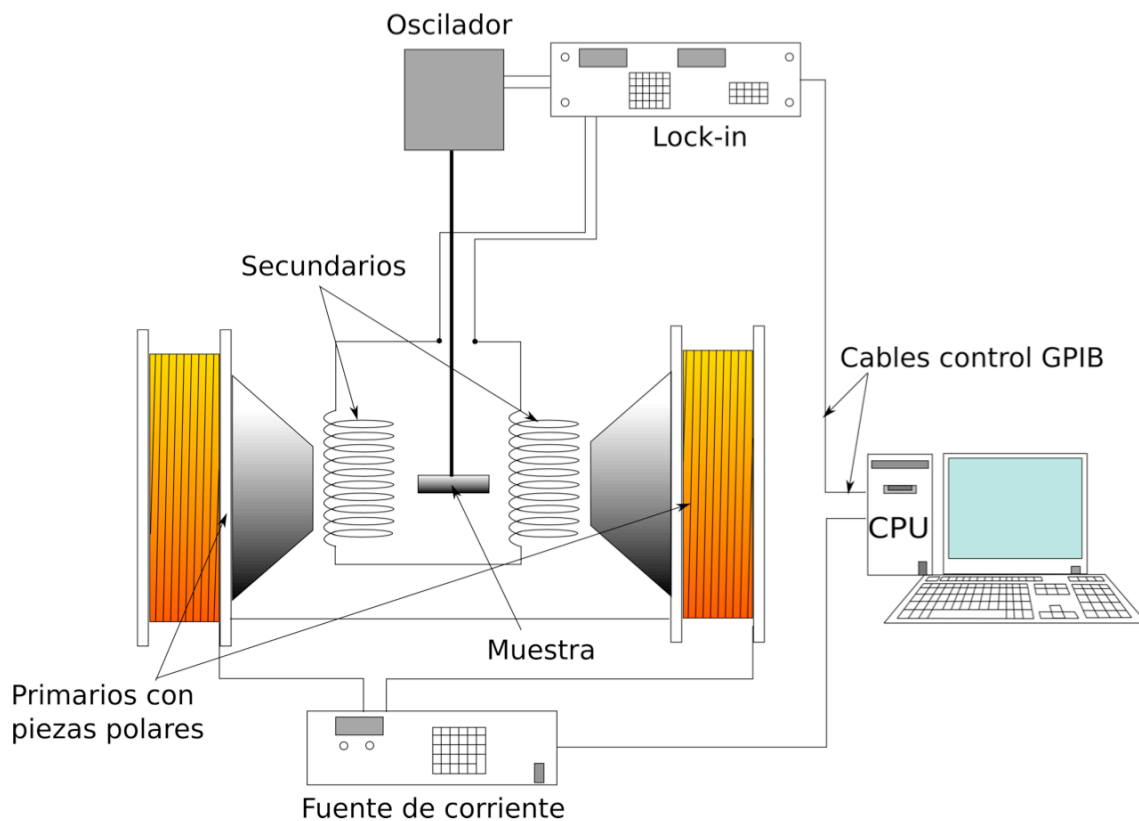


Figura 2.5: Esquema de funcionamiento de un magnetómetro de muestra vibrante.

2.6.- MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA DE IMANACIÓN

La imanación de un material magnético para campos magnéticos bajos viene definida por la expresión:

$$M = \chi_m H \quad (2.17)$$

donde M es la imanación de la muestra, χ_m es la susceptibilidad magnética y H es el campo magnético externo aplicado. Si se tiene un campo magnético alterno sinusoidal de frecuencia angular ω , $H = H_0 e^{i\omega t}$, de tal forma que la imanación también sea sinusoidal (cuando ésta sea muy pequeña), la susceptibilidad magnética es un número complejo, es decir, tiene efecto sobre la imanación y su fase con respecto al campo aplicado:

$$M_0 e^{i(\omega t - \delta)} = (\chi'_m - i\chi''_m) H_0 e^{i\omega t} \quad (2.18)$$

donde δ es el desfase entre M y H y χ'_m y χ''_m son las partes real e imaginaria de la susceptibilidad magnética. Las partes real e imaginaria de la susceptibilidad son:

$$\chi'_m = \frac{M_0 \cos \delta}{H_0} \quad (2.19)$$

$$\chi''_m = \frac{M_0 \sin \delta}{H_0}$$

La forma de medir la imanación en función de la frecuencia se basa de nuevo en la ley de Faraday. En el caso de que haya un circuito que compense el efecto del vacío la f.e.m. inducida (ε) será:

$$\varepsilon = N_s S_m \omega \mu_0 M_0 \exp[i(\omega t - \delta - \pi/2)] \quad (2.20)$$

donde N_s es el número de vueltas del bobinado secundario alrededor de la muestra y S_m es el la sección de la muestra. En el caso de que no haya un circuito compensador la f.e.m. será:

$$\varepsilon = N_s S_m \omega \mu_0 [S_s H_0 + S_m M_0 \exp(-i\delta)] \exp[i(\omega t - \pi/2)] \quad (2.21)$$

donde S_s es la sección del secundario. La frecuencia de imanación aumenta la impedancia del sistema e incluso modifica la forma de la señal obtenida. Por esta razón en lugar de un primario en configuración Helmholtz se utilizará un solenoide de sólo una capa de hilo conductor. Además el secundario tendrá siempre dos capas de hilo y unas 100 vueltas.

En la Figura 2.6 se representa el sistema de medida. La resistencia no inductiva tiene la función de medir la intensidad de corriente que circula por el primario sin introducir desfase entre la intensidad de corriente y el voltaje, y el ordenador controla todo el proceso de medida.

El lock-in medirá una f.e.m. inducida que tendrá la siguiente forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp[i(\omega t + \phi)] \quad (2.22)$$

donde ε_0 es la amplitud de la f.e.m. medida por el lock-in y ϕ es el desfase entre la medida del secundario y la del primario. En el caso de que haya un circuito compensador la relación entre ϕ y el desfase en la ecuación (2.20) es evidente. Con el valor obtenido de δ se puede obtener la susceptibilidad en (2.19). En el caso de que no haya circuito compensador igualando (2.22) a (2.21) se obtiene:

$$S_s H_0 + S_m M_0 \exp(-i\delta) = \frac{\varepsilon_0 \exp[i(\phi + \pi/2)]}{\mu_0 \omega N_s} \quad (2.23)$$

sustituyendo (2.19) en (2.23), quedará que las partes imaginaria y real de la susceptibilidad magnética son:

$$\chi'_m = \frac{\varepsilon_0 \cos(\phi + \pi/2)}{\mu_0 \omega H_0 N_s S_m} - \frac{S_s}{S_m} \quad (2.24)$$

$$\chi''_m = \frac{\varepsilon_0 \sin(\phi + \pi/2)}{\mu_0 \omega H_0 N_s S_m}$$

Las medidas a cada frecuencia se realizan manteniendo siempre la amplitud de la imanación constante, para lo que es necesario cambiar la amplitud del campo magnético aplicado H_0 .

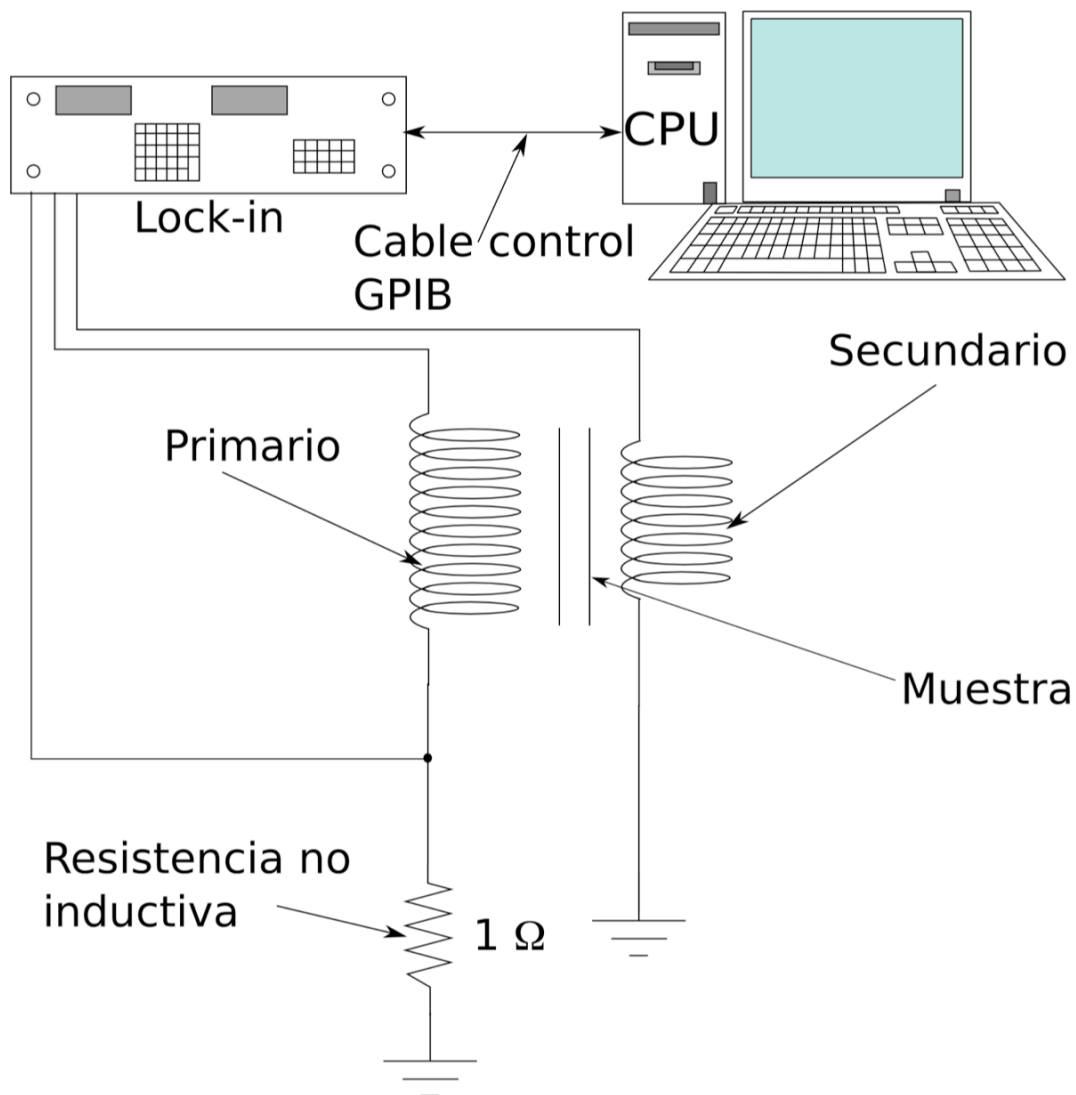


Figura 2.6: Esquema del sistema de medidas de susceptibilidad en función de la frecuencia.

En este trabajo se realizaron las medidas de susceptibilidad con un montaje según el esquema de la Figura 2.6. La susceptibilidad, de unas muestras de dimensiones $100 \times 5 \times 0,02\text{ mm}^3$, se calculó según (2.24).

El bobinado primario se hizo en forma de solenoide con una sola capa de hilo conductor. La razón es evitar los efectos de capacitancias parásitas entre los hilos de diferentes capas. La configuración Helmholtz daría lugar a inductancias mutuas e

incluso a vibraciones del sistema. Dada la sensibilidad requerida (a baja frecuencia de microvoltios), las vibraciones podrían dar lugar a errores excesivos.

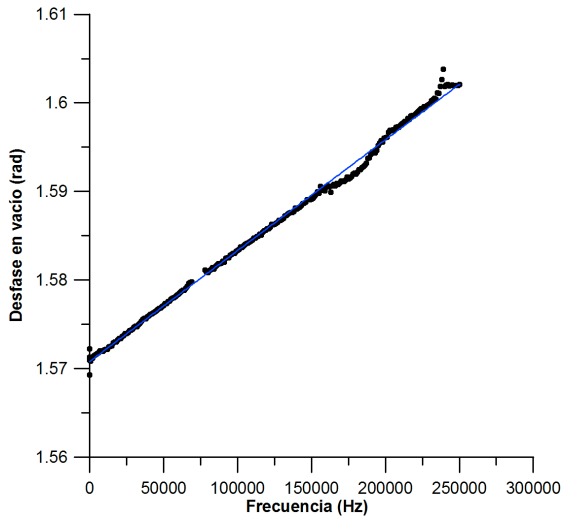


Figura 2.7: Calibración del desfase de la señal del secundario en vacío, debido a capacitancias parásitas. La línea azul es el ajuste por mínimos cuadrados a una recta.

El primario es de 700 vueltas de hilo de 0,3 mm de diámetro, una sección circular de 11 mm de diámetro y una longitud de 20 cm. Su constante de calibración es de $3339 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}/\text{A}$. El secundario es de 84 vueltas de hilo de 0,1 mm de diámetro, su sección de $5,09 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$ y se midió a partir de la f.e.m. inducida sin la presencia de una muestra en su interior.

El circuito compensador aumenta los efectos de impedancias y capacitancias parásitas a alta frecuencia [5]. Por esta razón se prescindió de él en las medidas de

susceptibilidad.

Aún así, las capacitancias parásitas afectan al desfase medido. Para evitarlo basta con calibrar el sistema sin muestra y luego restar la desviación a las medidas. En la Figura 2.7 se representa la calibración de la desviación del desfase, que resulta ser prácticamente una función lineal con la frecuencia. La función que la describe es:

$$\text{desviación}(\text{rad}) = 1,2518 \cdot 10^{-7} \cdot f \quad (2.25)$$

La ecuación (2.25) es el ajuste por mínimos cuadrados a una recta de los puntos medidos. El valor de R^2 es de 0,997.

2.7.- MEDIDAS DE ELONGACIÓN

En la actualidad resulta muy difícil encontrar sistemas comerciales de medida de magnetostricción. Por esta razón, para el desarrollo de estas medidas, fue necesaria la

fabricación de un nuevo sistema óptico [6]. Además se desarrolló otro sistema parecido de detección óptica de vibración de una membrana para el desarrollo de un gradiómetro (véase el apéndice A). Dado que este último no se utilizó en este trabajo y que no es tan novedoso, se explicará con detalle su funcionamiento en el apéndice A.

Los sistemas ópticos de medida de magnetostricción presentan varias ventajas con respecto a varios sistemas típicos de medida de magnetostricción (galgas extensiométricas, S.A.M.R., etc):

- No interfieren magnéticamente con la muestra.
- No entran prácticamente en contacto con la muestra evitando el peligro de su rotura, es decir, son métodos no destructivos de medida.
- Permiten medir la magnetostricción fuera de la saturación magnética de la muestra y se basan en principios de medida muy sencillos.

2.7.1.- Descripción del montaje

El esquema del dispositivo se muestra en la Figura 2.8. La luz procedente de un diodo emisor de luz (L.E.D.) de AlGaAs (RS 826-701), con longitud de onda central de 660 nm, se guía a través del agujero de un fotodiodo con una fibra óptica (Polimetilmetacrilato) de diámetro 0,75 mm. La salida de la fibra se alinea con la superficie sensora del fotodiodo. La luz se transmite a una fibra de mayor diámetro (2 mm) y se conduce hasta su extremo que está enfrentado a la muestra magnética. Parte de la luz es reflejada por la superficie de la muestra y es conducida a través de la misma fibra hasta el fotodiodo. La señal óptica reflejada aumentará/disminuirá dependiendo de la elongación de la muestra como respuesta al campo magnético externo. Para reducir ruido y deriva, se utiliza otro fotodiodo que detecta la luz emitida directamente por el L.E.D.

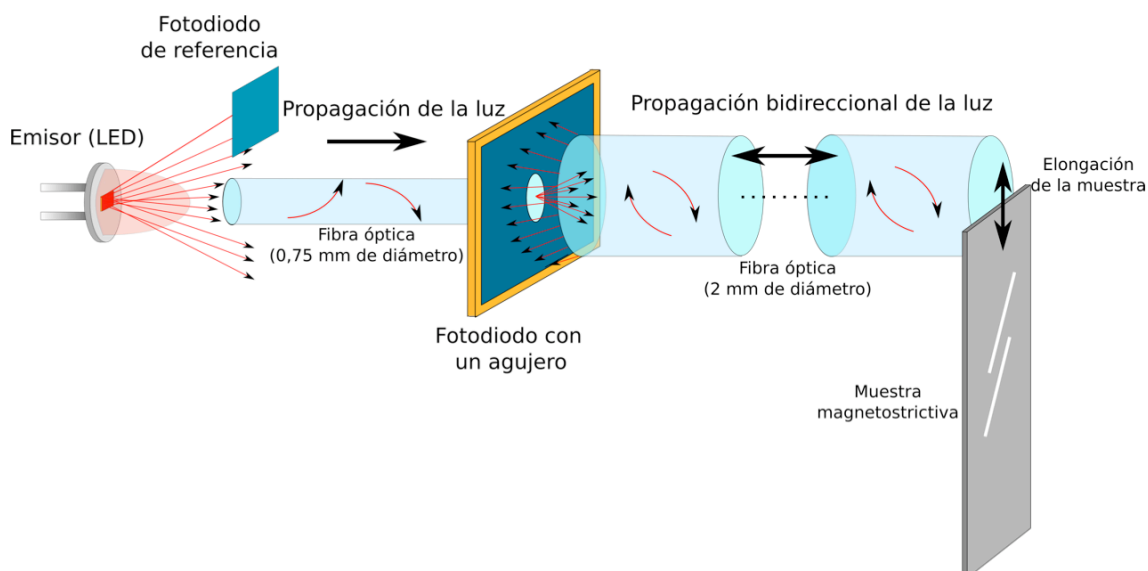


Figura 2.8: Sistema óptico de medida de magnetostricción utilizado durante este trabajo.

El sensor de detección es un fotodiodo PIN de silicio (SLCD 61-N2 de Silonex). Las dimensiones del fotodiodo son $5,1 \times 5,1 \times 0,4 \text{ mm}^3$ y el agujero circular en el centro, de 0,9 mm, se hizo en el Servicio Láser de la Universidad de Salamanca con un láser tipo C.P.A. de titanio-zafiro. La duración del pulso es de 100 fs a 60 mJ (0,5 TW) por pulso, con una repetición de 10 Hz.

La principal ventaja de la configuración propuesta es que la alineación de las fibras en la superficie del fotodiodo no determina la forma de la señal generada al final de la fibra bidireccional. Un alineamiento incorrecto entre las dos fibras puede dar lugar a una pérdida de la cantidad de luz transmitida, pero no a la forma de la respuesta del sensor. Si se prescindiera del fotodiodo taladrado, sería necesario colocar la muestra entre dos fibras cuyo perfecto alineamiento sería imprescindible para garantizar una buena respuesta. De ahí que el uso de un fotodiodo taladrado facilite la fabricación del dispositivo y el acceso a la muestra que se puede dilatar/contrair sobre una superficie plana (en la que no se encuentra una segunda fibra óptica).

2.7.2.- Taladrado del fotodiodo

La configuración sensora presentada ha sido posible por el uso de fotodiodos con topología anular. La luz pasa a través de este tipo de fotodiodo y se puede detectar

con un sistema coaxial. Como resultado, el contraste de señal se ve mejorado y no es necesario un alineamiento perfecto de las fibras ópticas. Desde el punto de vista experimental el uso de un fotodiodo taladrado implica recurrir a varias estrategias para adaptarlo a un sistema realista:

-Las corrientes de oscuridad son proporcionales a la superficie de la capa de reducción entre la unión p-n [7]. El efecto de mecanizar un fotodiodo es un incremento de la superficie de esta capa y esto indica un aumento de la corriente de oscuridad. Típicamente las corrientes de oscuridad se encuentran en torno a 10^{-9} ó 10^{-10} A para 1 V de polarización inversa. En la Figura 2.9 (medida realizada y amablemente cedida por J. J. Jiménez) se representa la corriente de oscuridad del fotodiodo taladrado para diferentes voltajes de polarización inversa. Como consecuencia del agujero se observa un aumento importante de la corriente de oscuridad. Por eso es necesario amplificar la fotocorriente de manera no fotovoltaica, esto es, sin polarizar al fotodiodo.

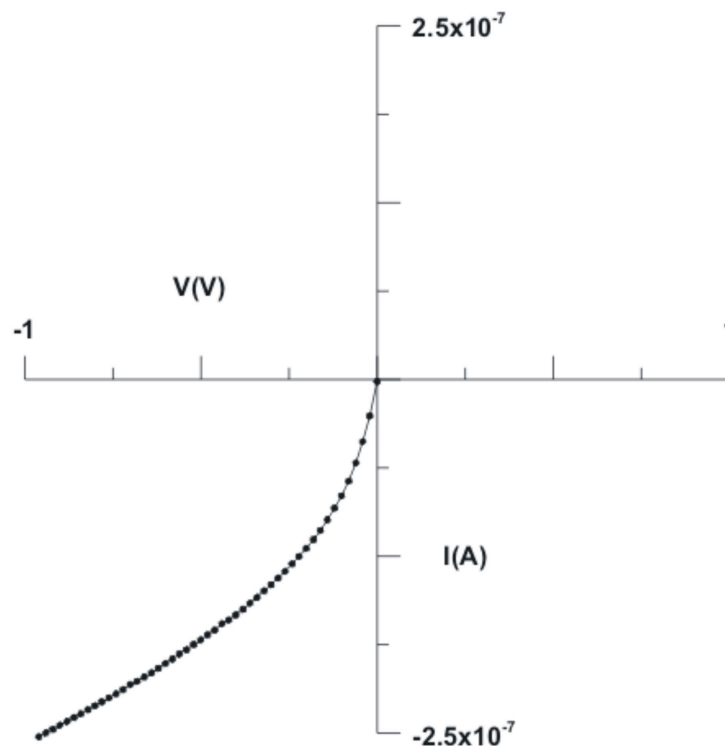


Figura 2.9: Corrientes de oscuridad del fotodiodo (medidas y amablemente cedidas por J. J. Jiménez).

-Durante el proceso de taladrado del fotodiodo se crean dislocaciones y fisuras en la red cristalina del silicio. Esto implica una disminución en la eficiencia (las dislocaciones crean nuevos niveles de energía dentro del gap y aumentan la probabilidad de recombinación de pares electrón-hueco, o disminuyen su movilidad), y un aumento de las corrientes de oscuridad (porque la superficie de la capa de reducción será la del agujero más la de las fisuras creadas). Esto significa perder al menos un orden de magnitud de la resolución del sistema. La mejor manera de evitar este problema es la ablación por láser de femtosegundos, que evapora la superficie iluminada sin afectar a los átomos más cercanos.

2.7.3.- Electrónica de acondicionamiento de la señal

Para ambos fotodiodos (agujereado y referencia) se utilizó un circuito transimpedancia para acondicionar la señal (Figura 2.10). En la fase amplificadora del circuito de referencia (Figura 2.10a) se utilizó una resistencia variable de $1\text{ M}\Omega$ en serie con una resistencia constante de $3,6\text{ M}\Omega$. En paralelo a ambas se encuentra un condensador de $8,2\text{ pF}$. En el circuito sensor (Figura 2.10b) la fase amplificadora tiene una resistencia de $1,5\text{ M}\Omega$ en paralelo con un condensador de $4,7\text{ pF}$. La resta de la señal de salida de ambos circuitos se mide con un amplificador lock-in (Signal Recovery 7265).

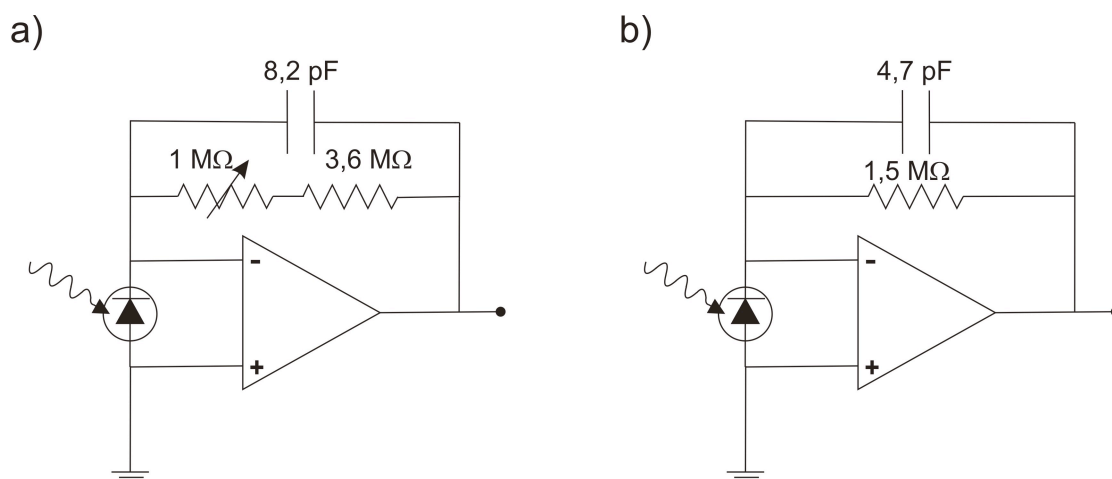


Figura 2.10: Electrónica de acondicionamiento de señal a) de referencia y b) del sensor.

El L.E.D. se moduló a una frecuencia de 11,2 Hz usando el oscilador del lock-in para generar la señal de entrada y detectar la de salida. Para restar la señal de referencia a la de detección, es necesaria una resistencia variable en el circuito de referencia que ajuste a cero de la forma más precisa posible (Figura 2.10a). Este ajuste se hizo con la muestra cubriendo la mitad del extremo de la fibra para que se pudiese aprovechar la máxima precisión del lock-in dentro del rango lineal del dispositivo. Como ambas señales (referencia y detectada) están desfasadas, no es posible alcanzar un valor nulo al restarlas, a no ser que se cambien los condensadores en el circuito por el método de prueba-error, o usando un condensador variable (que aumentaría el ruido) hasta conseguir exactamente cero en la señal de respuesta.

2.7.4.- Calibración

El dispositivo fue calibrado utilizando los mismos principios que Squire et al. [8], pero se mide la luz reflejada en lugar de la transmitida. La variación de potencia lumínica reflejada por una muestra a la fibra bidireccional es:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{4}{\pi D} P_0 r \left(1 - \frac{4x^2}{D^2} \right)^{1/2} \quad (2.26)$$

donde P es la potencia lumínica, D es el diámetro de la fibra, x es la posición de la muestra siendo $x=0$ el centro del extremo de la fibra, P_0 es la potencia transportada por la fibra hasta su extremo y r es la reflectividad de la muestra. Si la muestra está situada en el centro de la fibra ($x \ll D$) la potencia será proporcional a la elongación de la muestra:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{4P_0 r}{\pi D} \quad (2.27)$$

Experimentalmente se ha demostrado que la zona lineal de respuesta (voltaje frente a posición) es mayor de 0,2 mm (Figura 2.11) en torno al centro de la fibra. La calibración se realiza con un trozo de muestra que se desplaza cubriendo la fibra a pasos de 5 μm por medio de un tornillo micrométrico. Como ya se ha dicho antes, en la zona

central no se puede alcanzar una señal nula exacta, pero su valor absoluto es lo suficientemente pequeño como para que no afecte a la medida de calibración. El valor de la pendiente calculado por mínimos cuadrados es de $(4,4622 \pm 0,002) \cdot 10^{-4} \text{ V}/\mu\text{m}$.

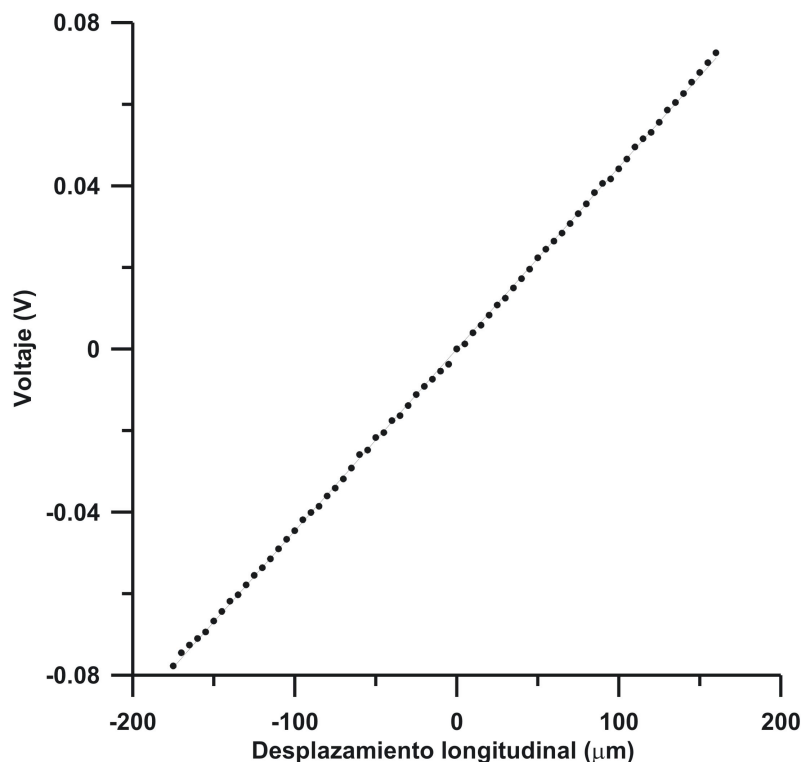


Figura 2.11: Recta de calibración del sensor.

2.7.5.- Generación del campo magnético

El primer sistema óptico se introdujo en un solenoide (70 mm de diámetro 400 mm de largo y una calibración de 70,07 Oe/A) pero las variaciones de temperatura debidas a la corriente eléctrica afectaban a la medida. La sensibilidad de las fibras P.M.M.A. a las variaciones de temperatura y la expansión térmica de la muestra añadían una fuerte deriva a la señal real.

En lugar de añadir un sistema de refrigeración se utilizó (por accesibilidad) un sistema más simple y robusto, colocando la muestra en el centro de un par de bobinas Helmholtz (7,03 Oe/A) con un diámetro de 45 cm. Por lo abierto del sistema, la

temperatura se mantiene constante, y el campo magnético es uniforme a lo largo de la muestra.

2.7.6.- Proceso de medida

Los pasos seguidos para medir la elongación con este método son:

1. Se coloca la muestra recubriendo aproximadamente la mitad del extremo de la fibra.
2. Una vez colocada, se ajusta con la resistencia variable la señal de referencia hasta obtener un valor de voltaje que permita notar la elongación de la muestra aprovechando la máxima resolución posible del lock-in. Lo ideal sería obtener un cero exacto pero dado que no es posible se deberá considerar un valor cercano a cero. Además la fase de la señal (que indicará el sentido positivo o negativo) no presenta un salto inmediato. Por esta razón es preferible centrar las medidas en un valor de voltaje en el que no se de cambio de fase en la señal debido a la elongación del material y que no sea exactamente cero. Por ello las medidas se hacen relativas a ese valor de voltaje aprovechando la máxima resolución posible.
3. Dependiendo de si la muestra se encontraba originalmente cubriendo poco más de la mitad o poco menos de la mitad de la fibra, la respuesta será distinta. Como la señal de referencia y sensora se restan, en el primer caso para una elongación positiva la señal disminuirá y en el segundo caso la señal aumentará.
4. Todo el sistema se cubre con una manta térmica para evitar fuentes de luz externa y cambios de temperatura. El proceso de medida se controla por ordenador. Para cada valor del campo magnético se mide 100 veces la señal del lock-in para obtener un valor medio y su desviación estándar. Dado que las variaciones de temperatura afectan a la muestra y a la fibra, ésta se controla para determinar si ha habido alguna variación indeseada. En el caso de que la temperatura varíe más de un grado durante la medida ésta se elimina y se repite.

En la Figura 2.12 se presenta la elongación medida de una muestra de Vitroperm[®] en estado amorfo. El valor de la elongación de saturación a 20°C es de $25,5 \cdot 10^{-6}$. La incertidumbre máxima medida es de 8 nm. Esto implica una incertidumbre de $8 \cdot 10^{-8}$ en la elongación de saturación. Según el fabricante, en condiciones desconocidas, el valor de la magnetostricción de este material es de $(22,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$. Ambos valores son similares indicando que el sistema presentado es adecuado para considerarlo como el método de medida de elongación estándar para este trabajo.

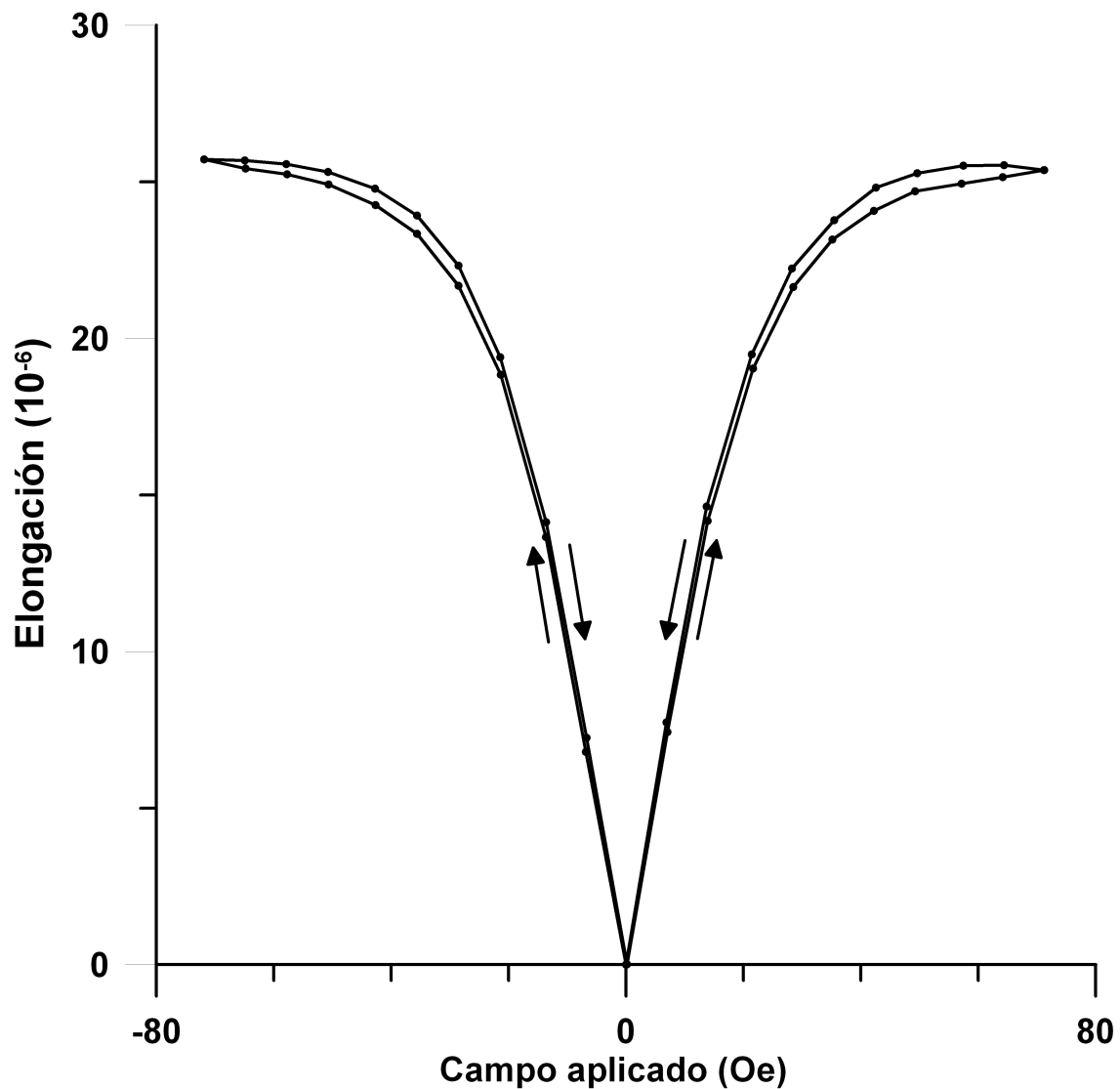


Figura 2.12: Elongación medida para una muestra de vitroperm de dimensiones: $100 \times 0,021 \times 8,3 \text{ mm}^3$. La línea continua sirve de guía.

2.7.7.- Efecto de la orientación de los dominios magnéticos en la elongación

Como ya se ha mencionado, el aparato presentado no mide la magnetostricción directamente, sino que mide la elongación debida a un campo magnético. En saturación los dominios se encuentran alargados debido a su magnetostricción de saturación. Si, en ausencia de campo magnético externo, los dominios se encuentran todos orientados en paralelo al eje de medida, la muestra se encontrará alargada debido a la magnetostricción de cada uno de los dominios. Por esta razón, la elongación de saturación magnética será inferior a la magnetostricción del material en ese eje. Si los dominios se encuentran situados en perpendicular al eje de medida, la muestra se encontrará contraída. Por esta razón la elongación sería superior a la magnetostricción del material.

Para demostrar el efecto de la orientación de los dominios magnéticos se prepararon 2 muestras amorfas de Vitroperm[®] relajadas por efecto Joule bajo tensión mecánica de 0 y 230 MPa. Las dimensiones de las muestras son de $5 \times 100 \times 0,02 \text{ mm}^3$ y la densidad de corriente fue de $25,5 \text{ MA/m}^2$.

Las elongaciones medidas en el eje longitudinal de las muestras se representan en la Figura 2.13. A 0 MPa la relajación del material implica una anisotropía muy baja. Por esta razón, y por la forma del material los dominios se encuentran orientados en el eje longitudinal de la muestra. Por eso la elongación de saturación medida es de 12 ppm, mucho menor que la magnetostricción del material amorfo (en torno a 23 ppm).

La muestra recocida bajo 230 MPa, tiene una anisotropía inducida en el eje perpendicular de la muestra. Los dominios se encuentran por tanto orientados en su mayoría en este sentido. Por la disposición de los dominios la elongación de saturación es de 30 ppm, mucho mayor que la magnetostricción del material amorfo.

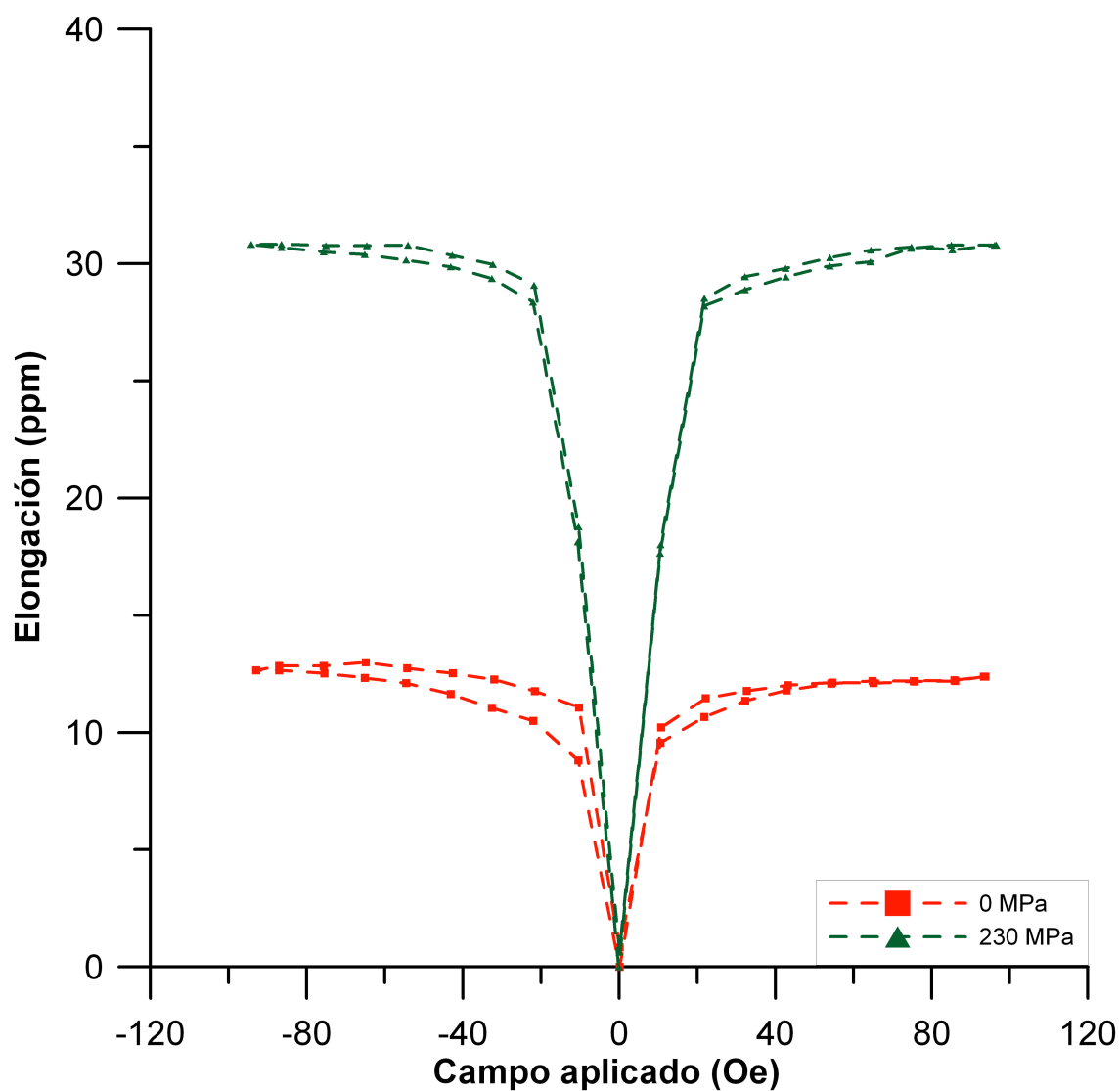


Figura 2.13: Elongación medida para dos muestras relajadas a 25 MA/m^2 de Vitroperm[®] de dimensiones $100 \times 0,02 \times 5 \text{ mm}^3$ bajo tensión de 0 y 230 MPa. La línea discontinua sólo es una guía para los ojos.

Referencias

- [1]- P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, F. Vinai, Rev. Sci. Instr. **64(4)**, p. 1053 (1993).
- [2]- B. D. Cullity, *Elements of X ray diffraction*, Addison-Wesley publishing company inc. 1ª edición, p. 262 (1956).
- [3]-Ray F. Egerton, *Physical properties of electron microscopy, an introduction to TEM SEM and AEM*, Springer, New York, capítulos 2 y 4 (2005).
- [4]- S. Foner, Rev. Sci. Instrum. **30(7)**, p. 548 (1959).
- [5]- F. Fiorillo, *Measurement and characterization of magnetic materials*, Elsevier Academic Press, New York, p. 409 (2004).
- [6]- V. de Manuel, R. P. del Real, J. Alonso, H. Guerrero, Rev. Sci. Instrum. **78**, 095104 (2007).
- [7]- M. Fukuda, *Optical Semiconductor devices*, John Wiley & Sons, Inc. New York, p. 212 (1998).
- [8]- P. T. Squire, M. R. J. Gibbs, J. Phys. E: Sci. Instrum. **20**, p. 499 (1987).

Capítulo 3

FACTORES AMBIENTALES QUE MODIFICAN LA NANOCRISTALIZACIÓN

3.1.- INTRODUCCIÓN

Ya se comentaron en el capítulo 1 las principales ventajas e inconvenientes de los recocidos por efecto Joule. Uno de los inconvenientes más importantes es el desconocimiento de la evolución temporal de los procesos físicos que tienen lugar durante todo el tratamiento. La temperatura es el factor más determinante en los procesos de cristalización, y por esto se han hecho muchos esfuerzos para calcularla durante el recocido [1-5]. Allia et al. [1] precisaron que en vacío no se debían de encontrar grandes diferencias de temperatura en la zona central de la muestra, pero en ambos extremos los contactos eléctricos actúan como disipadores de calor que impiden la cristalización. Zabala et al. [2] consideraron el recocido en condiciones de convección libre, y calcularon la temperatura media por medio de la imanación de saturación.

Aștefănoei et al. [3] hicieron un cálculo teórico muy completo, donde el intercambio de calor debido a la convección en un medio con una atmósfera poco densa también se consideraba y se obtuvieron pequeñas diferencias de temperatura en el grosor de la muestra. Sin embargo, su modelo sí que predecía un gradiente de temperatura en la anchura de la muestra. Es esta distribución de temperatura la que moldeará la cristalización.

La forma en que los gradientes de temperatura afectan a la estructura cristalina y magnética de la muestra es especialmente notable en los casos en que se sobrepasa la densidad de corriente óptima de nanocrystalización y se alcanza la cristalización de α -Fe₃Si y FeB. Se han presentado varios artículos en que aparecen ciclos de histéresis constreñidos [4, 6, 7] que no aparecen en el caso de un recocido típico. En [4] se presentó un modelo muy simplificado de la temperatura durante el recocido para explicar el origen del constreñimiento y en [5] se presentó un modelo matemático que resolvía la ecuación del calor durante el recocido que, definitivamente, explicaba las condiciones ambientales necesarias para alcanzar una muestra magnéticamente bifásica.

En este capítulo se presentará un modelo de la distribución de temperatura de la muestra durante un recocido por efecto Joule en las posibles condiciones experimentales de vacío, gas estático, y gas en movimiento formando flujo laminar o turbulento, tal y

3.1.- INTRODUCCIÓN

como aparece en [4, 5]. Para llevarlo a cabo es necesario considerar el estado estacionario, y una aproximación de la expresión matemática de las pérdidas de calor por radiación y convección, válida para las temperaturas de nanocristalización de materiales tipo Finemet®. El resultado será un modelo cualitativo que explicará los distintas formas de nanocristalización durante el recocido. Los resultados teóricos se demostrarán experimentalmente. Además se establecerán las condiciones ambientales más adecuadas para que los recocidos den lugar a muestras muy homogéneas en su nanocristalización, teniendo en cuenta el material experimental del que se dispone.

3.2.- MODELO DE LA TEMPERATURA DURANTE EL RECOCIDO

La geometría de la muestra se representa en la Figura 3.1.

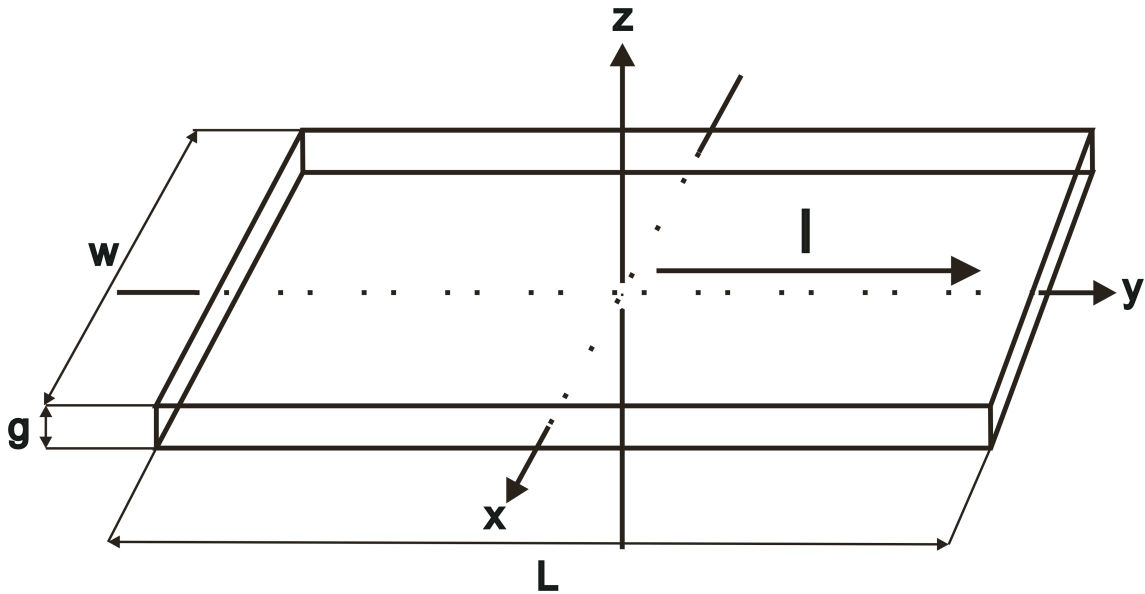


Figura 3.1: Esquema de las dimensiones de las muestras de Vitroperm®. $L=0,1\text{ m}$, $w=8,3\cdot 10^{-3}\text{ m}$, y $g=23\cdot 10^{-6}\text{ m}$.

Al ser $g \ll L, w$, no se esperan apenas diferencias de temperatura en el grosor, es decir, que se puede suponer una muestra bidimensional con la ecuación del calor:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{I^2 \rho(T)}{KS^2} - \frac{\varphi(x, y, t)}{K} = \frac{C_p}{K} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.1)$$

donde $T(x,y,t)$ es la temperatura en (x,y) en el momento t , I es la intensidad de corriente en la dirección y , K es la conductividad térmica del material, S es la sección del material a través de la que fluye la corriente, C_p es el calor específico a presión constante de la aleación, $\rho(T)$ es la resistividad del material que se define por:

$$\rho(T) = \rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \quad (3.2)$$

donde T_0 es la temperatura inicial, ρ_0 es la resistividad del material a T_0 y α es el coeficiente térmico de la resistividad.

$\varphi(T)$ es la función que determina el intercambio de calor con el medio. Las posibles formas de pérdida de calor son por radiación, y convección libre o forzada con un flujo turbulento o laminar de gas.

1) Si la muestra está en vacío $\varphi(T) = \varphi_{rad}(T)$ será:

$$\varphi_{rad} = \frac{A_I \sigma \varepsilon (T^4 - T_0^4)}{V}; \quad A_I = 2 \cdot (w \cdot L + g \cdot w + g \cdot L) \quad (3.3)$$

donde A_I es el área a través de la que se produce el intercambio de calor, V es el volumen total de la muestra, σ es la constante de Stefan-Boltzman y ε es el coeficiente de emitancia térmica del material.

2) Si la muestra se encuentra en un fluido estacionario, $\varphi(T) = \varphi_{libre}(T)$ será [8, 9]:

$$\varphi_{libre} = \varphi_{rad} + \varphi_{conv} \quad (3.4)$$

donde

$$\varphi_{conv} = \frac{1}{g} h_{sup} (T - T_0)^{5/4} + \frac{1}{g} h_{inf} (T - T_0)^{4/3} + \frac{2}{w} H_{lateral} (T - T_0)^{5/4} + \frac{2}{w} H'_{lateral} (T - T_0) \quad (3.5)$$

en la cual, h_{sup} corresponde con la constante de intercambio de calor por convección libre en la superficie superior de la muestra, h_{inf} es la constante de intercambio de calor por convección libre en la superficie inferior de la muestra, $H_{lateral}$ y $H'_{lateral}$, son ambas debidas al intercambio de calor a ambos lados considerados dos paredes verticales (véase apéndice B).

3) Si la muestra se encuentra en un flujo laminar o turbulento de gas, $\varphi(T) = \varphi_{forz}(T)$ será:

$$\varphi_{forz} = \varphi_{rad} + \varphi_{flujo} \quad (3.6)$$

donde

$$\varphi_{flujo} = \frac{2hwL}{V}(T - T_0) + \frac{2HgL}{V}(T - T_0) \quad (3.7)$$

en la cual, h es la constante de intercambio de calor a través de la superficies superior e inferior y H es la constante de intercambio de calor a través de los laterales de la dirección x . $\varphi(T)$ tiene la misma fórmula para flujo laminar y turbulento, siendo los valores de h y H la única diferencia (véase apéndice B).

Las condiciones de contorno son:

$$\left\{ \begin{array}{l} T|_{y=L/2} = T|_{y=-L/2} = T_0 \\ K \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=w/2} = -K \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=-w/2} = -q(T|_{x=\pm w/2}) \\ T|_{t=0} = T_0 \end{array} \right. \quad (3.8)$$

$$(3.9)$$

$$(3.10)$$

La temperatura a ambos extremos en el eje y se mantiene constante a la temperatura inicial T_0 porque los electrodos actúan como sumideros de calor. La temperatura inicial de la muestra es T_0 . En ambos lados del eje x hay intercambio de calor definido por $q(T)$ que corresponde con el flujo de calor en julios por unidad de superficie y de tiempo. Si la muestra está en vacío q es:

$$q_{rad} = \sigma \varepsilon (T^4 - T_0^4) \quad (3.11)$$

Si la muestra está en un gas estacionario:

$$q_{libre} = q_{rad} + H_{lateral} (T - T_0)^{5/4} + H'_{lateral} (T - T_0) \quad (3.12)$$

En caso de un flujo de gas:

$$q_{forz} = q_{rad} + H(T - T_0) \quad (3.13)$$

Símbolo	Significado	Valor
T_0	Temperatura ambiente	298 K
C_p	Capacidad calorífica del material	530 J/(kg·K)
ρ_0	Resistividad a T_0	$1,909 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m^{-1}$
I	Intensidad de corriente	7 A
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	$5,67 \cdot 10^{-8} W / (m^2 \cdot K^4)$
ε	Coeficiente de emitancia térmica	0,3
w	Anchura de la muestra	$8,3 \cdot 10^{-3} m$
g	Grosor de la muestra	$23 \cdot 10^{-6} m$
L	Longitud de la muestra	0,1 m
K	Conductividad térmica	10 W/(m·K)
α	Coeficiente térmico de la resistencia	$1,75 \cdot 10^{-4} K^{-1}$

Tabla 3.1: características del material y sus constantes físicas (medidas y de [3]).

El objetivo de este capítulo es mostrar los efectos que tienen sobre las muestras las condiciones ambientales durante el recocido. Dado que los efectos solo se notarán si se mantienen durante el estado estacionario, solo se va a considerar el momento en que la muestra alcanza el equilibrio térmico. De esta forma la condición de contorno (3.10) queda eliminada y $T(x,y,t)=T(x,y)$.

Las condiciones del recocido y las propiedades de cada muestra se presentan en la Tabla 3.1.

3.2.1.- Muestra recocida en vacío

No ha sido posible resolver la ecuación (3.1) analíticamente. Allia et al. [1] resolvieron la ecuación numéricamente considerando que no había diferencias de temperatura en la anchura de la muestra ($T=T(y); [0, L]$), que la resistividad de la muestra se mantiene constante y que los electrodos actúan como sumideros de calor para el caso de que la muestra estuviese en vacío. De esta manera llegaron a la conclusión de que la temperatura se mantiene constante en el eje y en un 90 % de toda la muestra durante el recocido. Además dieron una ecuación analítica de la temperatura de la muestra en la zona central:

$$\ln\left(\frac{T + T_{\max}}{T_0 + T_{\max}} \cdot \frac{T_{\max} - T_0}{T_{\max} - T}\right) + 2 \tan^{-1}\left(\frac{T}{T_{\max}}\right) - 2 \tan^{-1}\left(\frac{T_0}{T_{\max}}\right) = \frac{t}{\tau_h} \quad (3.14)$$

donde $\tau_h = VC_p / (4T_{\max}^3 A_1 \sigma \varepsilon)$, es una constante temporal del calentamiento y T_{\max} es la temperatura máxima de la muestra, determinada por:

$$T_{\max} = \left(\frac{\rho I^2 V}{S^2 A_1 \sigma \varepsilon} + T_0^4 \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.15)$$

donde ρ es la resistividad de la muestra a la temperatura máxima.

A continuación se va a utilizar el mismo método para resolver la ecuación (3.1) tomando una tira a lo largo del eje y de anchura diferencial en el centro de la muestra, de forma que se pueda afirmar que $T=T(y)$ en esta zona. Además, se elimina la condición de contorno (3.9). La ecuación (3.1) quedará por tanto:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{I^2 \rho(T)}{KS^2} - \frac{\varphi_{rad}(T)}{K} = 0 \quad (3.16)$$

y (3.8) es la condición de contorno.

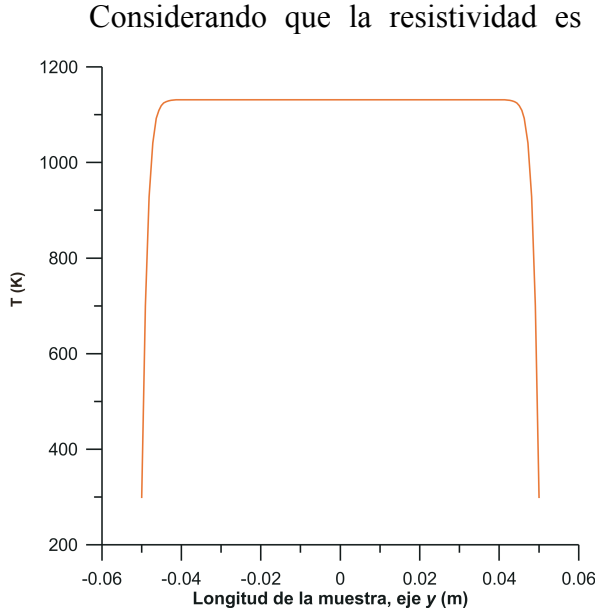


Figura 3.2: Perfil de temperatura a lo largo del eje y de una muestra recocida en vacío a $J=36,67 \text{ MA/m}^2$. Se observa que la temperatura es prácticamente constante en la zona central de la muestra.

Considerando que la resistividad es constante, $\rho=\rho_0$, es posible resolver la ecuación (3.16) de forma numérica aplicando la función *bvp4c* de Matlab® que implementa la fórmula de Lobatto IIIa [10]. El cambio en la resistencia no es muy grande en el rango de temperaturas que se van a estudiar en este capítulo y prácticamente no va a cambiar la forma del perfil de temperatura en la dirección y . Utilizando los datos de la Tabla 3.1 se obtiene el perfil de la Figura 3.2. Del perfil se puede suponer que la temperatura no depende de la posición en y en el intervalo $[-2,5, 2,5] \text{ cm}$. Por

esta razón, en la zona central podemos afirmar que $T=T(x)$. De esta manera la ecuación (3.1) quedará:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{I^2 \rho(T)}{KS^2} - \frac{\varphi_{rad}(T)}{K} = 0 \quad (3.17)$$

Para resolver (3.17) analíticamente, se puede aproximar φ_{rad} a una función lineal con la temperatura. Para obtenerla son necesarias algunas consideraciones:

1) Si se considera que la energía disipada por efecto joule en la muestra es igual al calor emitido por radiación, se puede obtener una temperatura media:

$$\frac{\rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)] I^2}{S^2} V = A_1 \sigma \varepsilon (T^4 - T_0^4) \quad (3.18)$$

La solución a la ecuación (3.18) será una temperatura media T_m . Esta temperatura será utilizada para desarrollar q_{rad} en un polinomio de Taylor de primer orden en torno a T_m .

$$\sigma\epsilon(T^4 - T_0^4) \approx \sigma\epsilon[(T_m^4 - T_0^4) + 4T_m^3(T - T_m)] \quad (3.19)$$

2) φ_{rad} tiene una forma similar a q_{rad} porque:

$$\varphi_{rad} = A_1 \cdot q_{rad} / V \quad (3.20)$$

Cuanto mayor sea la temperatura alcanzada, mejor será la aproximación. En particular para el valor de T_m , calculado a partir de (3.18), el máximo error relativo - entre las ecuaciones (3.11) y (3.19)- es del 0,042 % en el intervalo $[T_m-10, T_m+10]$. En el caso de pérdidas de calor por radiación no se esperan grandes variaciones de temperatura. Por eso se puede suponer una buena aproximación a la distribución de temperatura real de la muestra durante el recocido.

Con estas aproximaciones la ecuación (3.1) quedará:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \beta T + \gamma = 0 \quad (3.21)$$

donde

$$\gamma = \frac{\rho I^2}{KS^2} (1 - \alpha T_0) + \frac{3\sigma\epsilon A_1 T_m^4}{VK} + \frac{\sigma\epsilon A_1 T_0^4}{VK}$$

$$\beta = \frac{4\sigma\epsilon A_1 T_m^3}{VK} - \frac{\alpha \rho I^2}{KS^2}$$

y las condiciones de contorno son:

$$\begin{cases} K \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=w/2} + \sigma \varepsilon [(T_m^4 - T_0^4) + 4T_{\max}^3 (T|_{x=w/2} - T_m)] = 0 \\ -K \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=-w/2} + \sigma \varepsilon [(T_m^4 - T_0^4) + 4T_m^3 (T|_{x=-w/2} - T_m)] = 0 \end{cases} \quad (3.22)$$

La solución a la ecuación diferencial (3.15) es:

$$T(x) = C \cdot \cosh(\sqrt{\beta}x) + \gamma/\beta \quad (3.23)$$

donde:

$$C = \frac{3\sigma\varepsilon T_m^4 + 3\sigma\varepsilon T_0^4 - 4\sigma\varepsilon T_m^3 \gamma / \beta}{K\sqrt{\beta} \left[\sinh\left(\frac{\sqrt{\beta}w}{2}\right) + \frac{4T_m^3 \sigma \varepsilon}{K\sqrt{\beta}} \cosh\left(\frac{\sqrt{\beta}w}{2}\right) \right]}$$

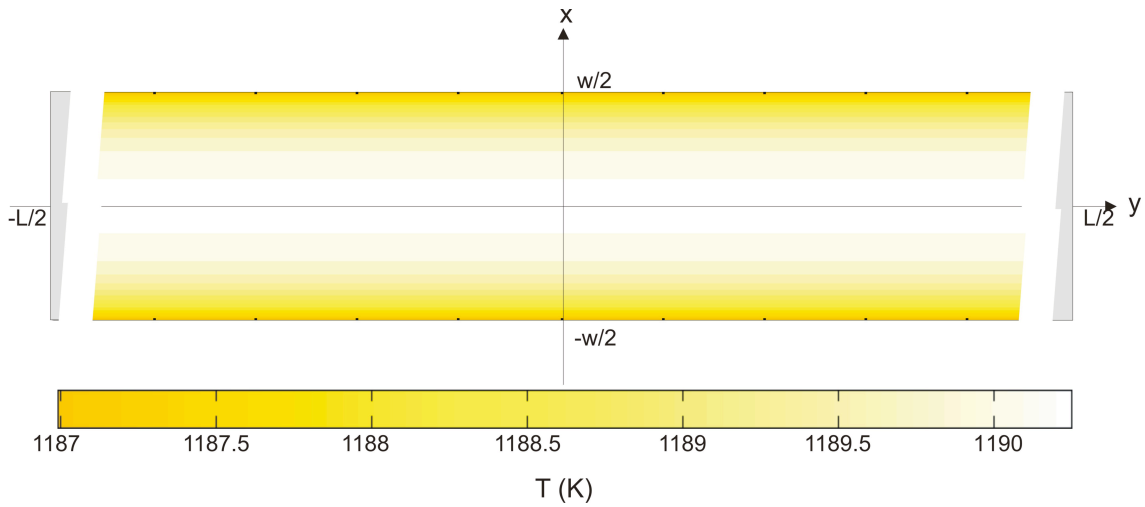
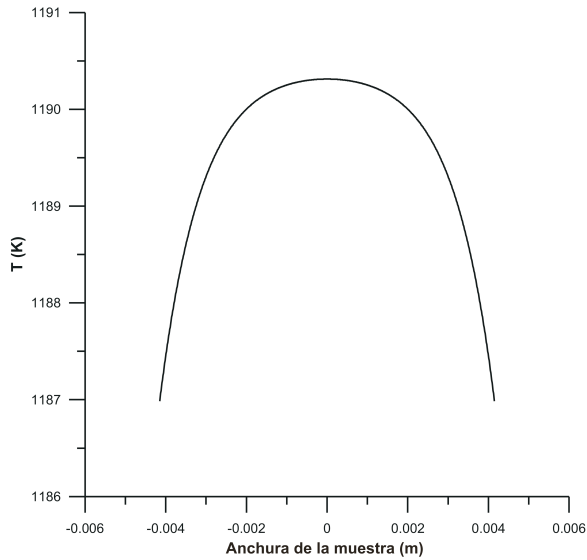


Figura 3.3: Distribución de temperatura de la muestra según la ecuación (3.23), con los datos de la Tabla 3.1.

Sustituyendo los valores de la Tabla 3.1 en (3.23) se obtiene la ecuación que determina la temperatura en la zona central de la muestra en el estado estacionario.

La temperatura a ambos lados de la muestra será de 1187,0 K y en el centro de 1190,3 K lo que indica una variación de sólo 3,3 K en la anchura de la muestra, $x=[-4,15, 4,15]$ mm (Figuras 3.3 y 3.4). Esto significa que el recocido por efecto Joule en



vacío es un método muy adecuado para obtener muestras con una nanocrystalización muy homogénea en todo el eje y .

Figura 3.4: Perfil de temperatura de la muestra recocida en vacío según la ecuación (3.23), con los datos de la Tabla 3.1.

3.2.2.- Muestra recocida en condiciones de convección libre

Si la muestra se recuece al aire libre o en un gas inerte estático (es decir sin ningún flujo) el intercambio de calor será por radiación y convección libre. La muestra recocida en estas condiciones se denominará a lo largo del capítulo muestra A.

De nuevo, si se toma una tira diferencial de la muestra a lo largo del eje y se obtiene la ecuación diferencial

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{I^2 \rho(T)}{KS^2} - \frac{\varphi_{libre}(T)}{K} = 0 \quad (3.24)$$

Con (3.8) como condición de contorno.

Los valores de todas las constantes térmicas se han obtenido a partir de [11, 12] (véase el apéndice B). Considerando la longitud característica como A/P donde P es el perímetro de la superficie, A , a través de la que se produce el intercambio de calor y que las condiciones experimentales son Ar estático a 1 atm de presión y que la temperatura esperada de la muestra es de unos 1100 K, se estiman las constantes de intercambio de calor por convección libre:

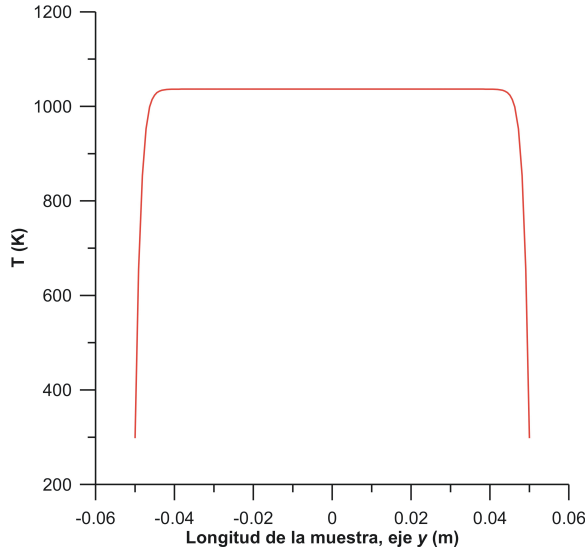


Figura 3.5: Perfil de temperatura a lo largo del eje y de la muestra A recocida en condiciones de convección libre a $J=36,67 \text{ MA/m}^2$. Se observa que la temperatura es prácticamente constante en la zona central de la muestra.

$$h_{\text{sup}} = 2,75 \text{ W} \cdot \text{K}^{-4/5} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$h_{\text{inf}} = 0,64 \text{ W} \cdot \text{K}^{-3/4} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$H_{\text{lateral}} = 19,88 \text{ W} \cdot \text{K}^{-4/5} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$H'_{\text{lateral}} = 18,71 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

La resolución numérica de (3.24) se representa en la Figura 3.5 considerando que la resistividad es constante. Se vuelve a obtener que en la zona central de la muestra la temperatura no depende de la dirección y. De esta forma se puede aceptar que $T=T(x)$ en la zona central quedando la ecuación diferencial:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{I^2 \rho(T)}{KS^2} - \frac{\varphi_{\text{libre}}(T)}{K} = 0 \quad (3.25)$$

lejos de los extremos en la dirección y, y las condiciones de contorno vienen dadas por (3.9) tomando $q(T)=q_{\text{libre}}(T)$. Esta ecuación tampoco puede ser resuelta de forma exacta. Es necesaria una forma lineal de las funciones de intercambio de calor por radiación y convección. Para conseguirla, se llevan a cabo consideraciones similares a las de la anterior sección:

1) Se calcula la temperatura media de la muestra a partir de la ecuación trascendente:

$$\frac{\rho(1 + \alpha(T - T_0))I^2}{S^2} = \varphi_{\text{rad}}(T) + \varphi_{\text{conv}}(T) \quad (3.26)$$

La solución se puede obtener numéricamente y se definirá como T_m . Con este valor, y sabiendo que, empíricamente, no hay grandes variaciones de temperatura en la superficie de la muestra, se puede llevar a cabo la misma aproximación en polinomios de Taylor de φ_{rad} y φ_{conv} . φ_{rad} será igual a (3.15). Respecto al desarrollo de φ_{conv} , será:

$$\varphi_{conv} \approx mT + n \quad (3.27)$$

donde

$$m = \left[\frac{5h_{\sup}(T_m - T_0)^{1/4}}{4g} + \frac{4h_{\inf}(T_m - T_0)^{1/3}}{3g} + \frac{5H_{lateral}(T_m - T_0)^{1/4}}{2w} + \frac{2H'_{lateral}T_0}{w} \right]$$

$$n = - \left[a_1 \left[\frac{h_{\sup}}{g} \left(\frac{T_m}{4} + T_0 \right) + \frac{2H_{lateral}}{w} \left(\frac{T_m}{4} + T_0 \right)^{1/4} \right] + a_2 \left(\frac{T_m}{3} + T_0 \right) + \frac{2H'_{lateral}T_0}{w} \right]$$

$$a_1 = (T_m - T_0)^{1/4}$$

$$a_2 = \frac{h_{\inf}}{g} (T_m - T_0)^{1/3}$$

2) q_{conv} tiene que ser también aproximado a un polinomio de Taylor:

$$q_{conv} = -H'_{lateral}T_0 - H_{lateral}(T_m - T_0)^{1/4} \left(\frac{T_m}{4} + T_0 \right) + \left[\frac{5H_{lateral}(T_m - T_0)^{1/4}}{4} + H'_{lateral} \right] T \quad (3.28)$$

3) con lo que la ecuación (3.25) queda:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \beta T + \gamma = 0 \quad (3.29)$$

donde

$$\gamma = \frac{\rho_0 I^2}{KS^2} (1 - \alpha T_0) + \frac{3A_1 \sigma \epsilon T_m^4}{VK} + \frac{A_1 \sigma \epsilon T_0^4}{VK} - \frac{n}{K}$$

$$\beta = \frac{4A_1 \sigma \epsilon T_m^3}{VK} - \frac{\alpha \rho_0 I^2}{KS^2} + \frac{m}{K}$$

y las condiciones de contorno quedarán:

$$\begin{cases} K \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=w/2} + \omega + \tau T \Big|_{x=w/2} = 0 \\ -K \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=-w/2} + \omega + \tau T \Big|_{x=-w/2} = 0 \end{cases} \quad (3.30)$$

donde:

$$\omega = H'_{lateral} T_0 - \left[3\sigma\epsilon T_m^4 + \sigma\epsilon T_0^4 + H_{lateral} (T_m - T_0)^{1/4} \left(\frac{T_m}{4} + T_0 \right) \right]$$

$$\tau = 4\sigma\epsilon T_m^3 + \frac{5H_{lateral} (T_m - T_0)^{1/4}}{4} + H'_{lateral}$$

La solución a la ecuación (3.29) con las condiciones de contorno (3.30) será:

$$T(x) = - \frac{\omega + \tau\gamma / \beta}{K\sqrt{\beta} \left[\sinh\left(\sqrt{\beta} \frac{w}{2}\right) + \frac{\tau}{K\sqrt{\beta}} \cosh\left(\sqrt{\beta} \frac{w}{2}\right) \right]} \cosh(\sqrt{\beta} x) + \frac{\gamma}{\beta} \quad (3.31)$$

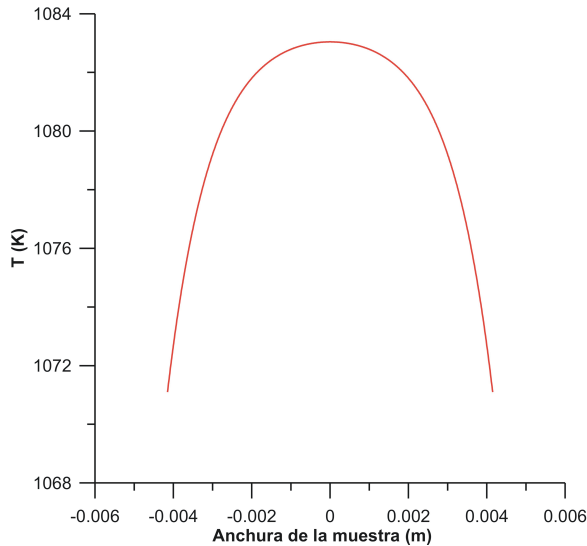


Figura 3.6: Distribución de temperatura en el eje x de la muestra A recocida en condiciones de convección libre ($J=36,67 \text{ MA/m}^2$).

Con todos los valores de la Tabla 3.1 y de las constantes de intercambio de calor por convección se obtiene, sustituyendo en (3.31), la distribución de temperatura en la Figura 3.6.

La temperatura máxima calculada mediante (3.31) es de 1080 K. En ambos extremos la temperatura es de 1069 K. En total, la variación de temperatura entre los extremos y el centro de la muestra es de 11 K. Se puede deducir

que el recocido por efecto Joule al aire libre o en una atmósfera inerte da lugar a pequeñas variaciones de temperatura en la anchura de la muestra.

3.2.3.- Muestra recocida en condiciones de convección forzada

De nuevo se va a comenzar por considerar la dependencia de la temperatura con el eje y para demostrar que en una región relativamente grande de la muestra la temperatura es constante en esa dirección.

Si se escoge una tira de anchura diferencial de la muestra en la zona $x=0$, la ecuación diferencial será:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{I^2 \rho(T)}{KS^2} - \frac{\varphi_{forz}(T)}{K} = 0 \quad (3.32)$$

con (3.8) como condición de contorno.

En la literatura, [8, 9] el valor de la constante de intercambio de calor se calcula considerando únicamente la longitud de la lámina sobre la que ocurre el intercambio de calor. Esto significaría que H y h tienen el mismo valor. Este no es el caso, los laterales de la muestra son láminas extremadamente estrechas que prácticamente no van a cambiar la temperatura del fluido en el que están. H tendrá un valor muy alto porque es inversamente proporcional a la variación de temperatura del gas. Por esta razón se considerará que la longitud característica es la proporción $L \cdot g / (2(L+g))$.

Para calcular h y H es necesario también considerar una velocidad de flujo. Con el sistema experimental presentado en la sección 2.2, es imposible medirla directamente. Sin embargo, conociendo de antemano los efectos que ha tenido el flujo de gas sobre el recocido se puede hacer un ajuste de la velocidad de flujo necesaria para que los efectos sobre las muestras sean parecidos experimental y teóricamente. En la sección 3.3 se presentarán unas muestras recocidas en estas condiciones cuyas propiedades magnéticas y cristalinas se ajustarían a los siguientes supuestos:

La muestra que se denominará *muestra B* es un recocido bajo flujo laminar a una velocidad de 7,5 m/s. En estas condiciones h y H tienen los valores:

$$h = 21,99 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

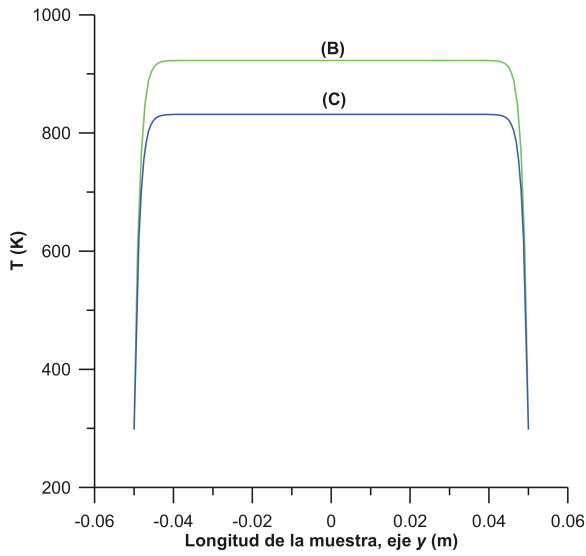
$$H = 2050,9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

La muestra que se denominará *muestra C* es un recocido bajo flujo laminar a una velocidad de 15 m/s. En estas condiciones h y H tienen los valores:

$$h = 39,62 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$H = 243,1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

Los valores de H y h difieren entre sí menos en el caso de flujo turbulento que en



el caso de flujo laminar. Esto es debido a que el flujo laminar se ve mucho más influenciado por el calor dado que puede cambiar, por ejemplo, a flujo turbulento. El flujo turbulento sólo puede seguir siendo turbulento.

La resolución numérica de (3.32) considerando la resistividad constante ρ_0 , para ambos casos de flujo laminar y turbulento, se representa en la Figura 3.7.

Figura 3.7: Perfil de temperatura calculado a lo largo del eje y de las muestra B y C a $36,67 \text{ MA/m}^2$. Se observa que la temperatura es prácticamente constante en la zona central.

De nuevo se puede ver que la temperatura no depende de la posición en

el eje y en la zona central de la muestra. Por esto se puede afirmar que $T = T(x)$. Por lo tanto la ecuación diferencial del calor quedará:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{I^2 \rho(T)}{KS^2} - \frac{\varphi_{\text{forz}}(T)}{K} = 0 \quad (3.33)$$

y la condición de contorno es (3.9).

La resolución de (3.33) requiere una aproximación lineal de las pérdidas de calor por radiación. Se comenzará considerando de nuevo que las pérdidas de calor por radiación y convección forzada son iguales a la pérdida de energía por efecto Joule.

$$\frac{\rho I^2 (1 + \alpha(T - T_0))}{S^2} = \varphi_{forz} \quad (3.34)$$

La temperatura media, T_m , se obtiene de la resolución de la ecuación transcendental (3.34). Se espera que las variaciones de temperatura debidas al intercambio de calor por flujo laminar y turbulento sean bastante grandes por la diferencia tan grande que existe entre los valores de H y h . Una aproximación de la ecuación de intercambio de calor por medio de polinomios de Taylor de primer orden supondría un error bastante alto para intervalos de temperatura superiores a 20 K cerca de T_m . Sin embargo el ajuste por mínimos cuadrados sí que da buenos resultados para temperaturas máximas de recocido superiores a 700 K, con las variaciones de temperatura que se van a calcular. De esta forma φ_{rad} se puede aproximar por:

$$\varphi_{rad} \approx \frac{V}{A_1} (mT + n) \quad (3.35)$$

donde m es la pendiente y n es el término independiente del ajuste por mínimos cuadrados a una recta en un intervalo de temperaturas cerca de T_m .

Sustituyendo (3.35) en (3.33) se obtiene:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \beta T + \gamma = 0 \quad (3.36)$$

donde:

$$\beta = 2 \left(\frac{A_1 m}{KV} + \frac{h}{Kg} + \frac{H}{Kw} \right) - \frac{\alpha \rho_0 I^2}{KS^2}$$

$$\gamma = 2 \left(\frac{h}{Kg} + \frac{H}{Kw} - \frac{A_1 n}{KV} \right) T_0 + \frac{\rho_0 I^2}{KS^2} (1 - \alpha T_0)$$

Y las condiciones de contorno son:

$$\begin{cases} K \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=w/2} + (m+H)T \Big|_{x=w/2} + n - HT_0 = 0 \\ -K \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=-w/2} + (m+H)T \Big|_{x=-w/2} + n - HT_0 = 0 \end{cases} \quad (3.37)$$

La solución de (3.36) con las condiciones de contorno (3.37) da como solución:

$$T = \frac{HT_0 - n - (m+H)T / \beta}{K\sqrt{\beta} \left[\sinh\left(\frac{\sqrt{\beta}w}{2}\right) + \frac{(m+H)}{K\sqrt{\beta}} \cosh\left(\frac{\sqrt{\beta}w}{2}\right) \right]} \cosh(\sqrt{\beta}x) + \frac{\gamma}{\beta} \quad (3.38)$$

La solución de la ecuación diferencial (3.33) tiene por tanto la misma forma para el caso de convección forzada por flujo laminar o turbulento. La única diferencia viene dada por los valores de h (constante de intercambio a través de las superficies anchas de la muestra) y H (constante de intercambio a través de los laterales).

Para calcular los valores de m y n es necesario primero fijar un valor del intervalo de temperatura en el que se espera que pueda encontrarse la muestra.

3.2.3.1.- Condiciones de flujo laminar

En condiciones de flujo laminar H es casi 100 veces más grande que h . Por esta razón como primera aproximación se representa φ_{rad} en el intervalo $[T_m-100, T_m]$. Los valores de m y n se obtienen a partir del ajuste por mínimos cuadrados a la recta (3.35). Estos valores se sustituyen en (3.38) y se obtiene una gráfica cuyo intervalo de variación de temperatura es diferente al fijado. A continuación se realiza de nuevo un ajuste por mínimos cuadrados de φ_{rad} en el nuevo intervalo. Con los nuevos valores de m y n se resuelve la ecuación diferencial y se obtiene de nuevo otro intervalo diferente.

Esto significa que son necesarias varias iteraciones del mismo proceso hasta obtener una buena aproximación del intervalo fijado al intervalo calculado.

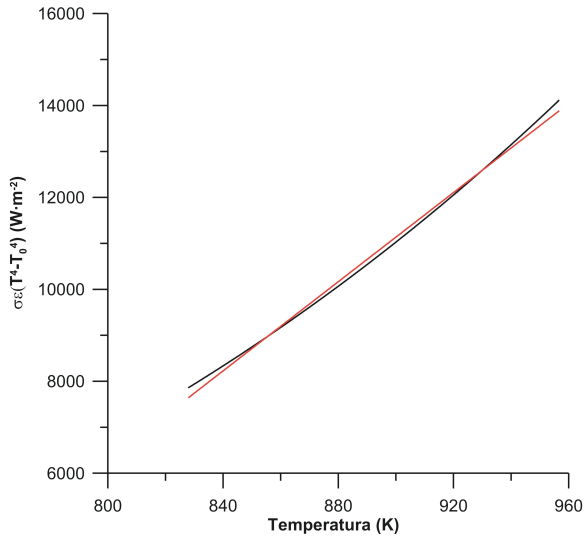


Figura 3.8: Ajuste por mínimos cuadrados a una línea recta (en rojo) de q_{rad} (en negro) en el intervalo de temperaturas [828, 957] K.

Tras varias iteraciones se fijó el intervalo [828, 957] K para ajustar q_{rad} a una línea recta por mínimos cuadrados (Figura 3.8). Los parámetros son:

$$m = 48,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$n = -32507,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$R^2 = 0,997$$

corresponden con los valores máximos y mínimos de la temperatura. A la temperatura máxima el error entre el ajuste y el valor real es del 1,6 %. A la temperatura mínima, el error relativo es del 2,8 %. Como ambos errores son menores del 5 %, el ajuste se puede considerar aceptable, especialmente sabiendo que las pérdidas de calor por radiación contribuyen en menor medida que en los casos previos de convección

libre y radiación. Ambos lados de la muestra se encuentran a la temperatura mínima debido al valor de H . Esto

significa que la región donde el error debido al término de pérdidas por radiación tiene su máximo es la región en la que este término tiene menor importancia.

Las regiones de máximo error

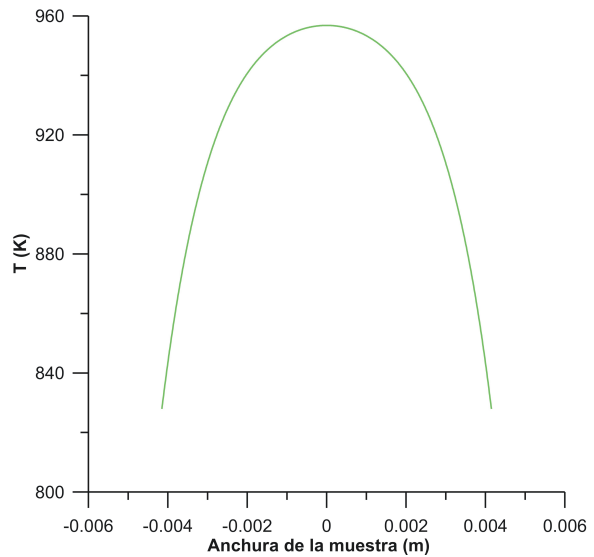
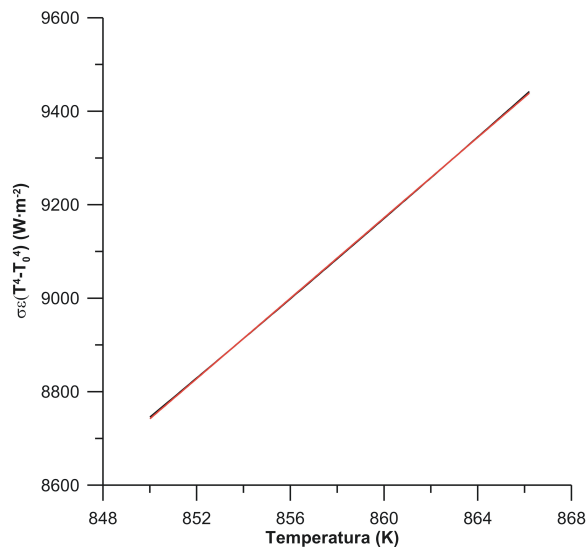


Figura 3.9: Distribución teórica de temperatura de la muestra B en el eje x en condiciones de convección forzada con flujo laminar según la ecuación (3.38), con los datos de la tabla (3.1).

El gradiente teórico de temperatura en la muestra B se representa en la Figura 3.9. La diferencia de temperatura entre los laterales y el centro de la muestra es de unos 129 K. Esta diferencia de temperatura puede dar lugar a un gradiente en la cristalización durante el recocido.

3.2.3.2.- Condiciones de flujo turbulento

En estas condiciones H es unas seis veces mayor que h . Esta diferencia sugiere también la idoneidad del ajuste por mínimos cuadrados del término de la radiación en la ecuación diferencial del calor. Tras varias iteraciones se ajusta por mínimos cuadrados en el intervalo de temperaturas [850, 866] K (Figura 3.10). En este caso:



$$m = 43,0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$n = -27803,4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$R^2 = 0,999$$

Si se evalúa la función y su ajuste en el máximo y el mínimo se obtiene un error relativo del 0,04 % en ambas posiciones. Sustituyendo los valores de m y n en (3.38), en la zona $y=0$ se obtiene el perfil de temperatura de la Figura 3.11.

Figura 3.10: Ajuste por mínimos cuadrados a una línea recta (en rojo) de q_{rad} (en negro) en el intervalo de temperaturas [850, 866] K.

La variación de temperatura a lo largo del eje x es de sólo unos 16 K.

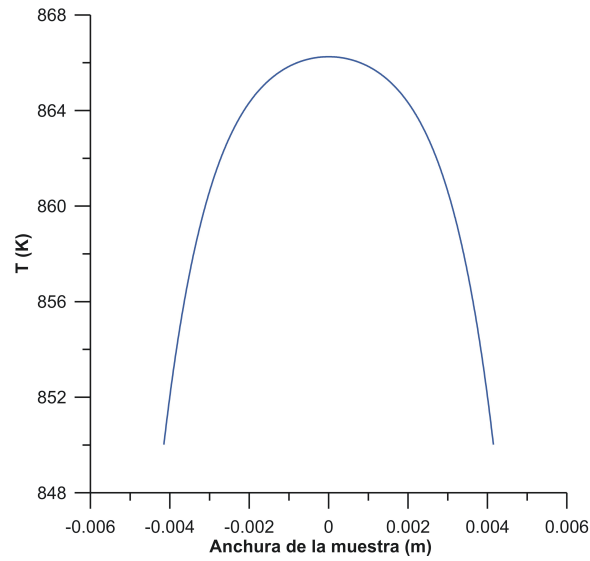


Figura 3.11: Distribución de temperatura de la muestra en el eje x en condiciones de convección forzada con flujo turbulento según la ecuación (3.37), con los datos de la Tabla (3.1).

3.2.4.- Efecto de las propiedades termofísicas de la muestra en la distribución de la temperatura durante el recocido

Todos los resultados presentados hasta ahora dependen no sólo del tipo de intercambio de calor con el medio, sino que también dependen de las propiedades termofísicas del material. Para ver los efectos se van a suponer dos materiales (con las características de la Tabla 3.1) pero con dos coeficientes térmicos de la resistividad (α) muy diferentes entre sí (no necesariamente amorfos, ni metálicos) para ver con claridad el efecto sobre el perfil de temperatura. El material (a) tendrá $\alpha_a=10^{-3} \text{ K}^{-1}$ y el material (b) tendrá $\alpha_b=10^{-5} \text{ K}^{-1}$. En la Figura 3.26 se representan los resultados para (a) α_a y (b) α_b en cada una de las posibles condiciones ambientales presentadas en este capítulo.

Al cambiar la temperatura del material con el valor de α , los valores de las constantes de intercambio de calor cambiarán para cada caso según la Tabla 3.2. La determinación de estos valores se ha llevado a cabo considerando primero un valor de la constante de intercambio cualquiera (cercano al correspondiente a una temperatura que se espera que alcance el material). Al resolver la ecuación diferencial se obtiene una

temperatura media. A continuación se introducirá el valor de la constante de intercambio correspondiente a esa nueva temperatura. Tras varias iteraciones, se obtienen los valores señalados en la Tabla 3.2.

Muestra recocida en convección libre				
Muestra	$h_{\text{sup}} (\text{W} \cdot \text{K}^{-4/5} \cdot \text{m}^{-2})$	$h_{\text{inf}} (\text{W} \cdot \text{K}^{-3/4} \cdot \text{m}^{-2})$	$H_{\text{lateral}} (\text{W} \cdot \text{K}^{-4/5} \cdot \text{m}^{-2})$	$H'_{\text{lateral}} (\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$
α_a	2,74	0,63	18,67	20,08
α_b	2,76	0,64	18,79	19,47
Muestra recocida en flujo laminar				
Muestra	$h (\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$		$H (\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$	
α_a	21,6		2011,5	
α_b	22,1		2060,2	
Muestra recocida en flujo turbulento				
Muestra	$h (\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$		$H (\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$	
α_a	35,4		217,0	
α_b	40,5		248,7	

Tabla 3.2: Valores de las constantes de intercambio de calor para diferentes valores de α . $\alpha_a=0,01 \text{ K}^{-1}$, y $\alpha_b=10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ($J=36,67 \text{ A/m}^2$).

En la Figura 3.12 se observa claramente que el efecto de una constante térmica de resistividad elevada da lugar a una temperatura elevada de la muestra durante el recocido. El gradiente de temperatura apenas se diferencia del que se produce en caso de una constante de resistividad baja, donde el máximo de temperatura es mucho menor. En la Tabla 3.3 se representan los datos más relevantes para los dos valores de α . T_m es la temperatura media calculada en las ecuaciones (3.18), (3.26) y (3.34) en torno a la que se realiza la aproximación lineal. T_{max} es el máximo de temperatura alcanzado, T_{min} es el mínimo de temperatura alcanzado.

Otra propiedad termofísica muy importante en las ecuaciones presentadas es la constante de conductividad térmica (K). De nuevo se van a suponer dos materiales idénticos a los presentados en las anteriores secciones del capítulo excepto por su conductividad térmica. El material (a) tendrá $K_a=1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ y el material (b) tendrá $K_b=100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$. Las condiciones de recocido serán idénticas a las presentadas hasta ahora, obteniéndose los perfiles de temperatura de la Figura 3.13.

3.2.- MODELO DE LA TEMPERATURA DURANTE EL RECOCIDO

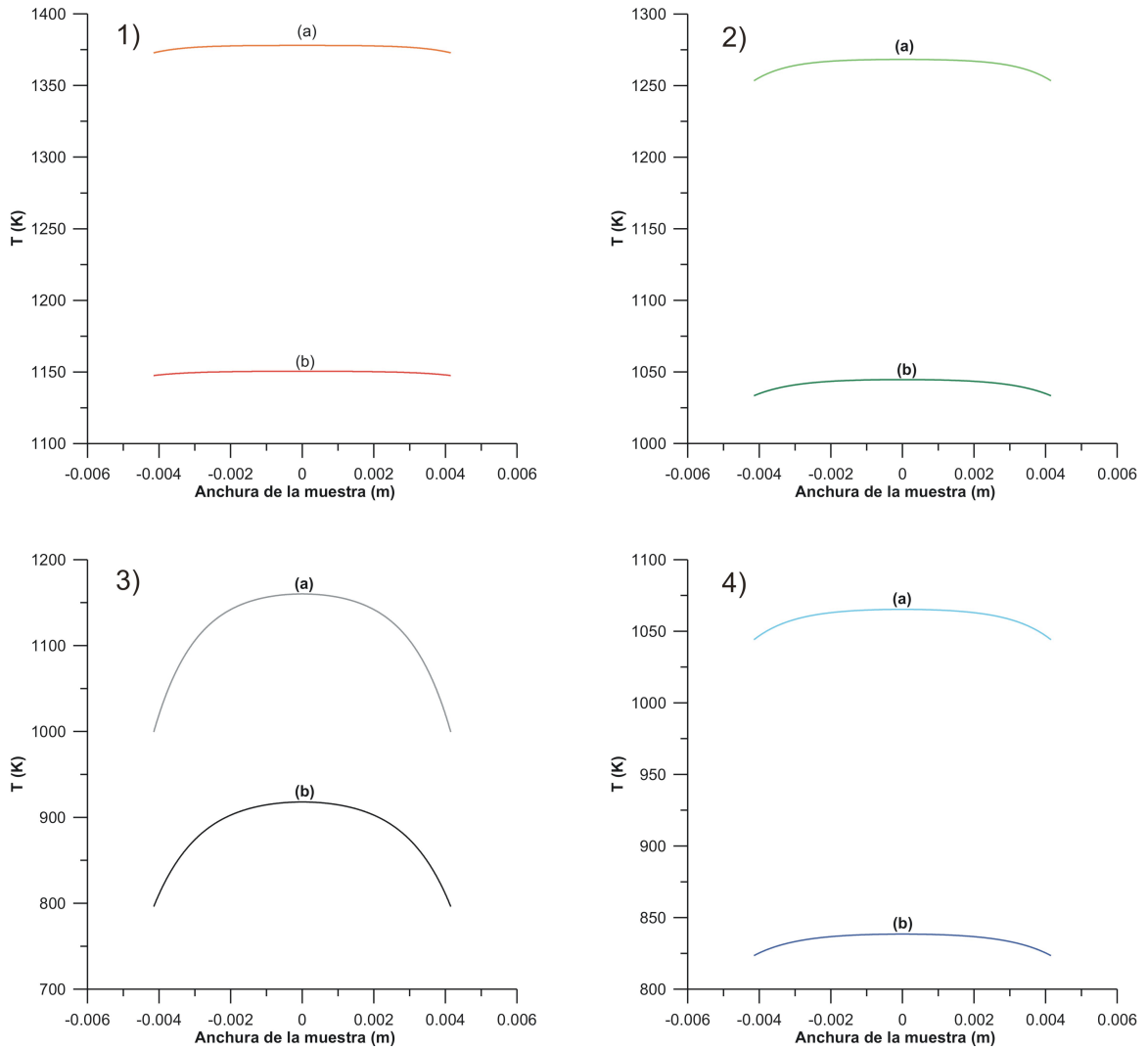


Figura 3.12: Perfil de temperatura de dos muestras con diferentes valores de α . (a) $\alpha=10^{-3}$ y (b) $\alpha=10^{-5}$ K^{-1} , para condiciones de: 1) vacío, 2) convección libre, 3) flujo laminar con velocidad de flujo de 7,5 m/s, y 4) flujo turbulento con velocidad de flujo de 15 m/s.

De nuevo los valores de las constantes de intercambio de calor cambiarán al cambiar la temperatura de la muestra según la Tabla 3.4.

En la Figura 3.13 se observa la importancia de este parámetro a la hora de determinar el gradiente de temperatura en la anchura de la muestra. En general, la forma del perfil es más parabólica cuanto mayor sea el valor de K , sin embargo, el gradiente de temperatura disminuye, con lo que a mayor K , más homogéneo será el recocido por efecto Joule. El valor del máximo de temperatura no presenta diferencias tan importantes como en el caso de materiales con distinta α .

Muestra recocida en vacío			
Muestra	T_m (K)	T_{max} (K)	T_{min} (K)
α_a	1378,1	1378,0	1372,8
α_b	1150,6	1150,5	1147,5
Muestra recocida en convección libre			
Muestra	T_m (K)	T_{max} (K)	T_{min} (K)
α_a	1268,7	1268,3	1253,3
α_b	1045,3	1044,7	1033,4
Muestra recocida en flujo laminar			
Muestra	T_m (K)	T_{max} (K)	T_{min} (K)
α_a	1167,7	1165,0	1006,7
α_b	924,0	917,4	795,5
Muestra recocida en flujo turbulento			
Muestra	T_m (K)	T_{max} (K)	T_{min} (K)
α_a	1094,9	1094,0	1073,8
α_b	827,2	826,2	810,9

Tabla 3.3: Características más relevantes de muestras recocidas con diferentes valores de α . $\alpha_a=0,01$ K⁻¹, y $\alpha_b=10^{-5}$ K⁻¹ ($J=36,67$ A/m²).

Muestra recocida en convección libre				
Muestra	$h_{sup} (W \cdot K^{-4/5} \cdot m^{-2})$	$h_{inf} (W \cdot K^{-3/4} \cdot m^{-2})$	$H_{lateral} (W \cdot K^{-4/5} \cdot m^{-2})$	$H'_{lateral} (W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2})$
K _a	2,75	0,64	18,71	19,88
K _b	2,75	0,64	18,71	19,88
Muestra recocida en flujo laminar				
Muestra	$h (W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2})$		$H (W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2})$	
K _a	21,9		2046,3	
K _b	22,0		2050,9	
Muestra recocida en flujo turbulento				
Muestra	$h (W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2})$		$H (W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2})$	
K _a	39,6		243,0	
K _b	39,6		243,0	

Tabla 3.4: Valores de las constantes de intercambio de calor para diferentes valores de K . $K_a=1$ y $K_b=100$ W·m⁻¹·K⁻¹ ($J=36,67$ A/m²).

3.2.- MODELO DE LA TEMPERATURA DURANTE EL RECOCIDO

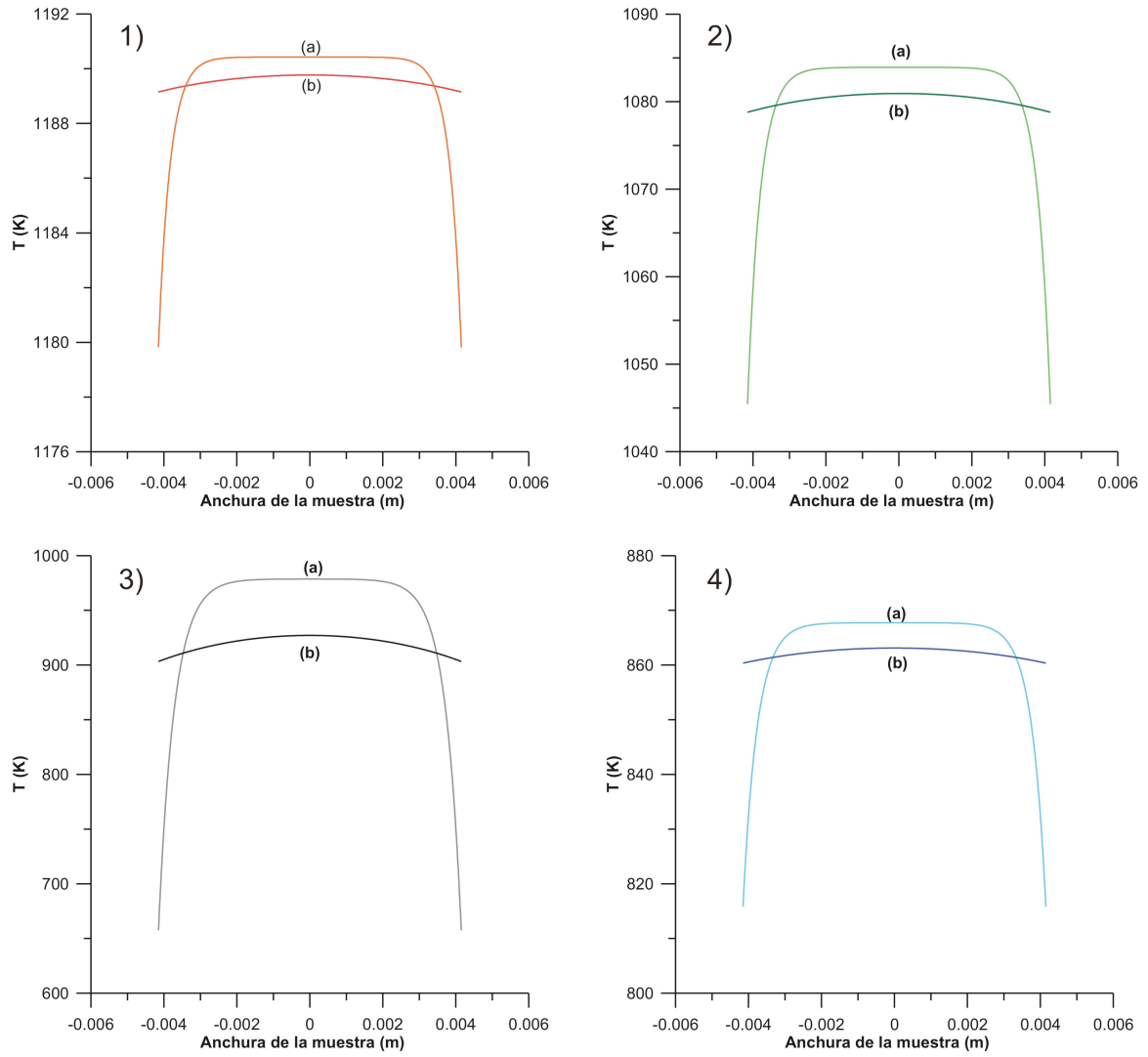


Figura 3.13: Perfil de temperatura de dos muestras con diferentes valores de K . (a) $K=1$ y (b) $K=100$ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, para condiciones de: 1) vacío, 2) convección libre, 3) flujo laminar con velocidad de flujo de 7,5 m/s, y 4) flujo turbulento con velocidad de flujo de 15 m/s.

Muestra recocida en vacío			
Muestra	T_m (K)	T_{max} (K)	T_{min} (K)
K_a	1190,4	1190,4	1179,8
K_b	1190,4	1189,8	1189,2
Muestra recocida en convección libre			
Muestra	T_m (K)	T_{max} (K)	T_{min} (K)
K_a	1083,6	1083,9	1045,4
K_b	1083,6	1080,9	1078,8
Muestra recocida en flujo laminar			
Muestra	T_m (K)	T_{max} (K)	T_{min} (K)
K_a	963,6	978,7	657,5
K_b	963,1	927,1	903,3
Muestra recocida en flujo turbulento			
Muestra	T_m (K)	T_{max} (K)	T_{min} (K)
K_a	867,3	867,7	815,9
K_b	867,3	863,1	860,3

Tabla 3.5: Características más relevantes de muestras recocidas con diferentes valores de K . $K_a=1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, y $K_b=100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($J=36,67 \text{ A/m}^2$).

En el caso particular de una muestra como (a), calentada por efecto Joule en condiciones de convección libre (Figura 3.27.2), la variación de temperatura es de unos 39 K. Este gradiente implica un error elevado en la aproximación de los términos de radiación y convección libre a un polinomio de Taylor de primer orden. Por esta razón se han aproximado por mínimos cuadrados ambos términos:

$$\varphi_{free} = m_1 T + n_1 \quad (3.39)$$

$$q_{free} = m_2 T + n_2 \quad (3.40)$$

donde m_1 y m_2 son las pendientes de las rectas a las que se ajustan φ_{libre} y q_{libre} por mínimos cuadrados, n_1 y n_2 son los términos independientes. Un primer ajuste para un intervalo de temperatura se introduce en la ecuación (3.24) y en las condiciones de

contorno (3.9). De esta forma se obtiene un nuevo gradiente de temperatura en la muestra en el que hay que realizar de nuevo el ajuste (como en el caso de flujo laminar y turbulento). Tras varias iteraciones, se obtiene el intervalo [1045, 1084] K, donde el ajuste por mínimos cuadrados da los siguientes valores:

$$m_1 = 8,66 \cdot 10^6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$m_2 = 225,06 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$n_1 = -6,63 \cdot 10^9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$n_2 = -1,27 \cdot 10^5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación diferencial (3.25) se obtiene la Figura 3.13.2.

Las características más relevantes de las muestras para los distintos valores de K , se representan en la Tabla 3.5 donde se pueden observar dos efectos al aumentar el valor de K . La temperatura máxima alcanzada disminuye con respecto al valor calculado como medio T_m . El gradiente de temperatura también disminuye en gran medida.

Las muestras recocidas en vacío dan siempre los menores gradientes de temperatura. En el caso de convección libre, el gradiente aumenta, pero sigue siendo relativamente pequeño para valores pequeños de K . El caso de flujo laminar presenta un gradiente enorme para el caso $K=1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, por lo que ni siquiera el ajuste por mínimos cuadrados da lugar a un error aceptable en el cálculo. Sin embargo llama la atención que la variación de temperatura se reduzca a sólo 24 K para el caso $K=100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. El caso de flujo turbulento, da lugar a gradientes comparables a los que se encuentran en el caso de convección libre.

3.2.5.- Efecto de la geometría de la muestra en la distribución de la temperatura durante el recocido

Ya han quedado demostrados los efectos que las propiedades físicas de los materiales pueden tener durante el recocido. Sin embargo, dado que los materiales amorfos ricos en metales presentan propiedades muy parecidas, se van a ver mayores

diferencias en el gradiente de temperatura y en las temperaturas alcanzadas en función de la geometría del material recocido. Se supondrán cuatro muestras *S1*, *S2*, *S3*, y *S4*, de anchuras (*w*) 50, 20, 6 y 2 mm respectivamente. El resto de las dimensiones se mantendrán según la Tabla 3.1. Cada muestra se considerará recocida en vacío y convección libre o forzada bajo la misma densidad de corriente $J=36,67 \text{ A/m}^2$, y las mismas condiciones de velocidad de flujo.

Para cada caso, la temperatura y las dimensiones cambian, de tal forma que las constantes de intercambio de calor de cada modalidad de convección libre cambian. En la Tabla 3.6 se presentan los valores calculados para cada caso. Resulta notable que la única constante que realmente presenta cambios importantes es h_{sup} (porque depende fuertemente de *w*). Los valores del resto de constantes no presentan grandes variaciones en el rango de temperaturas en que se encuentran las muestras.

Muestra recocida en convección libre				
Muestra	$h_{sup} (W \cdot K^{-4/5} \cdot m^{-2})$	$h_{inf} (W \cdot K^{-3/4} \cdot m^{-2})$	$H_{lateral} (W \cdot K^{-4/5} \cdot m^{-2})$	$H'_{lateral} (W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2})$
S1	1,90	0,63	18,67	20,08
S2	2,26	0,63	18,67	20,08
S3	2,96	0,64	18,71	19,88
S4	3,88	0,64	18,79	19,47
Muestra recocida en flujo laminar				
Muestra	$h (W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2})$		$H (W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2})$	
S1	21,80		2032,9	
S2	21,85		2037,3	
S3	22,04		2055,5	
S4	22,59		2106,3	
Muestra recocida en flujo turbulento				
Muestra	$h (W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2})$		$H (W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2})$	
S1	39,62		243,10	
S2	39,62		243,10	
S3	39,62		243,10	
S4	40,54		248,73	

Tabla 3.6: Valores de las constantes de intercambio de calor para diferentes valores de *w*. S1 *w*=50 mm, S2 *w*=20 mm, S3 *w*=6 mm y S4 *w*=2 mm.

En la Figura 3.14 se representan los perfiles de temperatura de cada una de las cuatro muestras en la región $y=0$. La Tabla 3.7 resume las características más importantes de cada recocido. T_m es la temperatura media calculada en las ecuaciones (3.18), (3.26) y (3.34) en torno a la que se realiza la aproximación lineal. T_{max} es el máximo de temperatura alcanzado, T_{min} es el mínimo de temperatura alcanzado. Tanto en la figura como en la tabla se puede deducir que:

- T_m disminuye su valor según la muestra se va haciendo más estrecha. Esto se debe a que el ambiente en el que esté va a obtener más calor de la muestra debido a una menor inercia térmica.

- El valor de T_m es siempre mayor que el valor de T_{max} . Este efecto es especialmente notable para muestras estrechas. Este efecto se debe a que las ecuaciones (3.18), (3.26) y (3.34) no tienen en cuenta las condiciones de contorno. Los bordes reducen la temperatura cerca de ellos. Por eso, cuanto más cerca estén (cuanto más estrecha sea la muestra) menor será la temperatura de toda la muestra. En el caso de las muestras recocidas en vacío y convección libre la diferencia entre T_m y T_{max} es tan grande que el desarrollo en serie de Taylor en torno a T_m da un error elevado. Para reducirlo, dado que el gradiente de temperatura no es muy grande, basta con representar primero el perfil suponiendo el desarrollo en torno a T_m . Una vez se comprueba que T_{max} es mucho menor que T_m , basta con elegir un valor de T_m equidistante a T_{max} y T_{min} . El nuevo ajuste a un polinomio de Taylor de los términos de radiación y convección dará lugar a un error menor en las aproximaciones. La introducción de estas nuevas aproximaciones en la ecuación diferencial dará lugar a una solución muy cercana a la distribución de temperatura real.

- Otro efecto de los bordes es un decrecimiento abrupto de la temperatura. En el caso de muestras muy estrechas, ni siquiera se da el caso de que la temperatura sea homogénea en la zona central. Sin embargo, la diferencia entre T_{max} y T_{min} es menor para muestras estrechas que anchas.

- Para la misma densidad de corriente, parece que hay una tendencia a alcanzar una temperatura máxima correspondiente a la de una muestra infinitamente ancha.

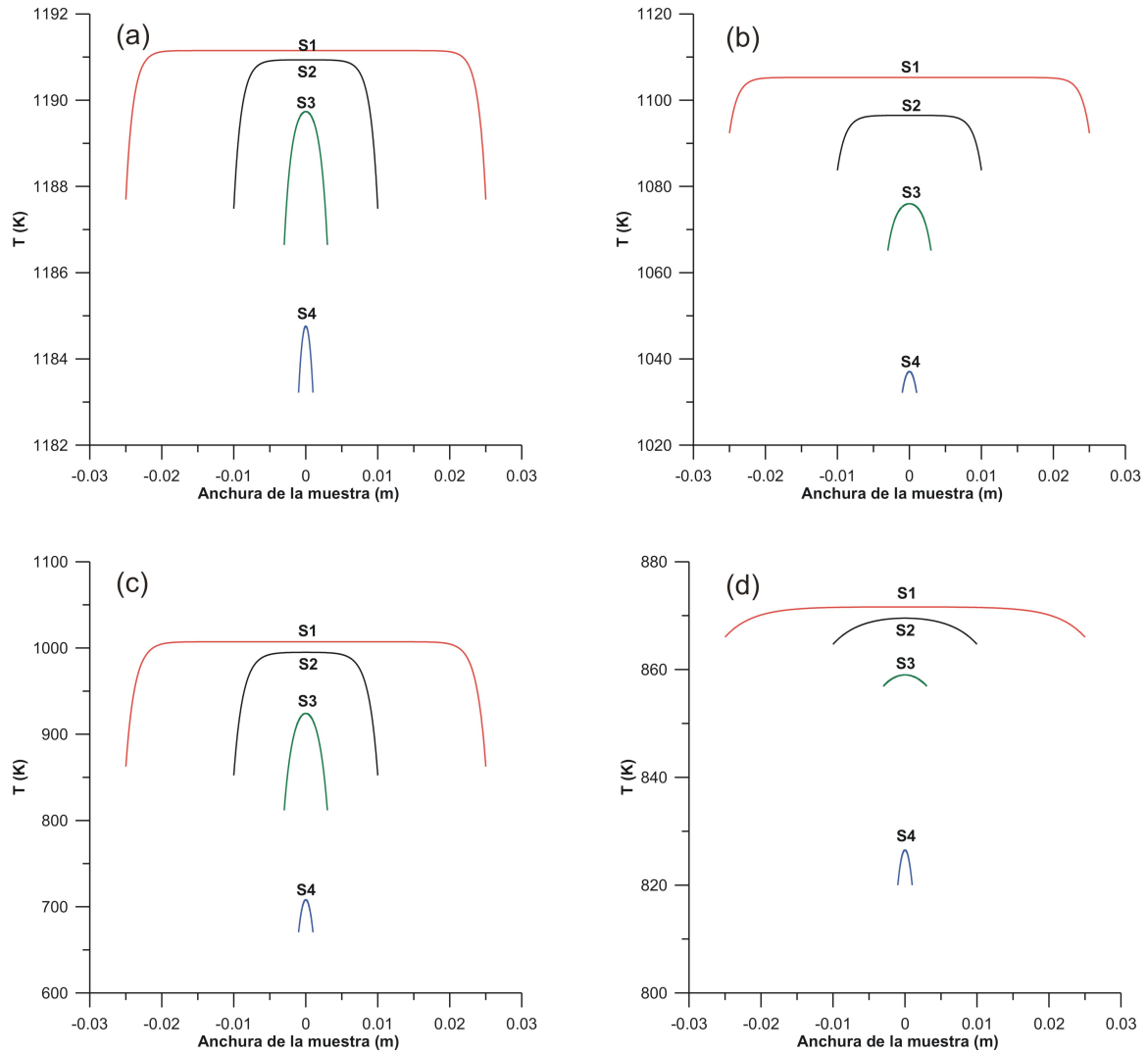


Figura 3.14: Distribución de temperatura en $y=0$ de las muestras S1, S2, S3 y S4, recocidas en (a) vacío, (b) convección libre, (c) flujo laminar con velocidad de flujo 7,5 m/s y (d) flujo turbulento con velocidad de flujo de 15 m/s.

Muestra recocida en vacío			
Muestra	T_m (K)	T_{max} (K)	T_{min} (K)
S1	1191,1	1191,1	1187,7
S2	1190,9	1190,9	1187,5
S3	1190,1	1189,7	1186,6
S4	1187,7	1184,8	1183,2
Muestra recocida en convección libre			
Muestra	T_m (K)	T_{max} (K)	T_{min} (K)
S1	1105,2	1105,3	1092,3
S2	1096,5	1096,5	1083,7
S3	1077,6	1076,0	1065,1
S4	1048,5	1037,1	1032,1
Muestra recocida en flujo laminar			
Muestra	T_m (K)	T_{max} (K)	T_{min} (K)
S1	1003,5	1007,2	862,4
S2	991,5	995,0	852,2
S3	945,2	924,2	811,6
S4	821,7	708,0	670,4
Muestra recocida en flujo turbulento			
Muestra	T_m (K)	T_{max} (K)	T_{min} (K)
S1	871,6	871,6	866,0
S2	870,3	869,5	864,7
S3	865,4	859,0	856,9
S4	844,6	826,5	820,0

Tabla 3.7: Características más relevantes de muestras recocidas a la densidad de corriente $j=36,67 \text{ A/m}^2$ con diferentes anchuras en cada condición ambiental. S1 $w=50 \text{ mm}$, S2 $w=20 \text{ mm}$, S3 $w=6$ y S4 $w=2 \text{ mm}$.

3.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.3.1.- Preparación de las muestras

Para verificar los resultados teóricos se prepararon tres muestras en las condiciones de convección libre y convección forzada por flujo laminar y turbulento. Los recocidos en vacío ya han sido estudiados profundamente por Allia et al. [1, 11-15] y por eso no se realizó ningún recocido en esas condiciones.

En el capítulo 2 se explicó el funcionamiento de la cámara de recocidos, y cómo se podían cambiar las condiciones ambientales del recocido. Para cada muestra la presión en la cámara, con la válvula de salida completamente abierta, se fijó a 4 mbar (muestra A), 10 mbar (muestra B) y a 20 mbar (muestra C), controlando la apertura de la válvula de entrada (esta presión se llamará presión inicial P_0). Una vez fijada, se cerró la válvula de salida hasta alcanzar una presión final, P_f , de 40 mbar, para que así todas las muestras se recocieran bajo las mismas condiciones de presión, variando únicamente el flujo de gas durante el proceso.

3.3.2.- Convección libre

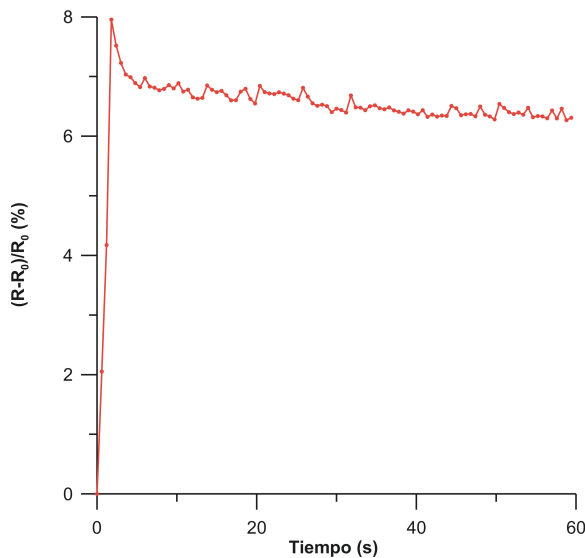


Figura 3. 15: Cambio en la resistencia de la muestra A ($J=36,67\text{MA/m}^2$, $P_0=4$ mbar, $P_f=40$ mbar).

intervalos de 0,6 s (Figura 3.15).

Este caso corresponde con el recocido de la muestra A. Al ser la presión inicial, P_0 , muy pequeña, hay un flujo muy bajo de gas durante el recocido, pudiendo afirmarse que la muestra se encuentra prácticamente en condiciones de convección libre.

La corriente se suministraba con una fuente Agilent® 3634 controlada por ordenador. La resistencia del circuito se calculó aplicando la ley de Ohm a

El cambio en la resistencia muestra un aumento del 8 % pasados 1,8 s del recocido. Este máximo tan pronunciado y el cambio en la resistencia tan alto indican una reacción muy exotérmica de cristalización [16]. El cálculo teórico previo ya

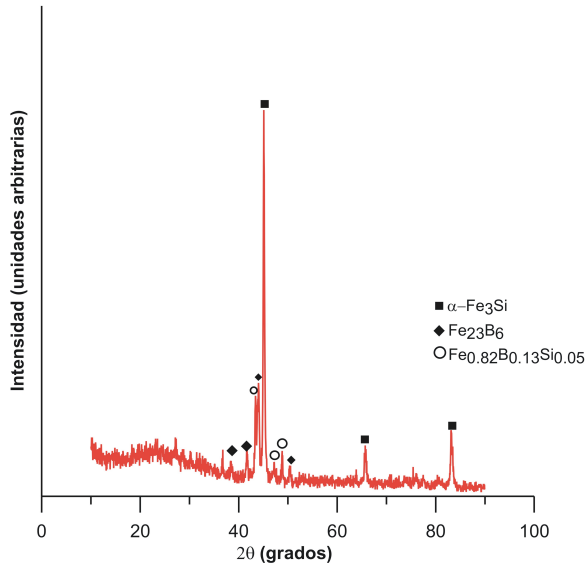


Figura 3. 16: Rayos X de la muestra A ($J=36,67\text{MA/m}^2$, $P_0=4\text{ mbar}$, $P_f=40\text{ mbar}$).

indicaba que la temperatura máxima estaba muy por encima de la temperatura de nanocristalización óptima del Vitroperm® (según el fabricante a partir de 773 K).

El análisis de rayos X (Figura 3.16) de la muestra indica una cristalización clara con presencia de cristales de Fe_3Si y Fe_{23}B_6 y $\text{Fe}_{0,82}\text{B}_{0,13}\text{Si}_{0,05}$. Debido a lo rápido del proceso de recocido se han formado algunas fases que no se han podido identificar. Usando la fórmula de Debye-Scherrer sobre el máximo de intensidad (atribuido a cristales de $\alpha\text{-Fe}_3\text{Si}$) los cristales de $\alpha\text{-Fe}_3\text{Si}$ tienen un diámetro aproximado de 60 nm. El gran tamaño medio de grano junto con la existencia de fases cristalinas de FeB es el origen del carácter ferromagnético duro de la muestra como se representa en la Figura 3.17. El valor del campo coercitivo es de 14,4 Oe. Esto concuerda con el espectro de rayos X y con el cambio de la resistencia durante el recocido.

El tamaño de los cristales de la muestra se observa también por medio de microscopía de transmisión de electrones en la Figura 3.18. En esta figura se presenta una porción de la muestra en la zona central sobre la que se representa el gradiente de temperatura

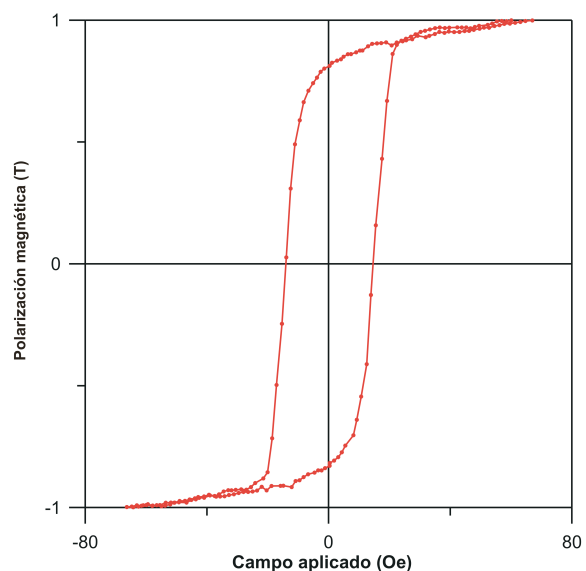


Figura 3.17: Ciclo de histéresis de la muestra A ($J=36,67\text{MA/m}^2$, $P_0=4\text{ mbar}$, $P_f=40\text{ mbar}$).

calculado a partir de (3.31). Por medio de T.E.M. se observó una cristalización homogénea en todos los puntos estudiados, lo que significa que el gradiente de temperatura no es lo suficientemente grande como para dar origen a diferencias en el tamaño de grano, al menos para la densidad de corriente a la que se realizó este recocido.

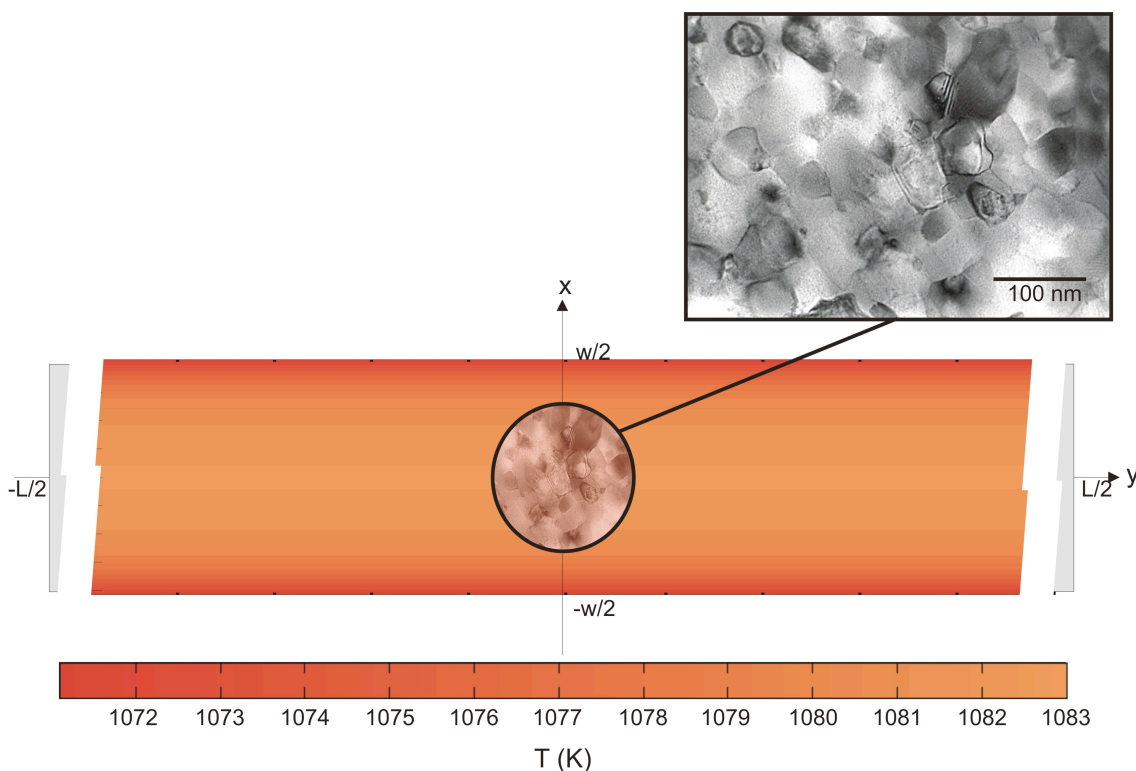


Figura 3.18: Distribución de temperaturas en la muestra A. En la imagen T.E.M. se observan los cristales que conforman la muestra en la zona central. No se observaron diferencias de tamaño de grano en la muestra.

3.3.3.- Flujo laminar

Este caso corresponde con la muestra B. La presión inicial hace que la velocidad del flujo sea moderada y que no aparezcan apenas turbulencias. La resistencia del circuito se midió durante el recocido presentando los cambios de la Figura 3.19. Se puede observar que el máximo cambio de resistencia, debido a una reacción exotérmica, ocurre 0,6 segundos más tarde que el de la muestra A (Figura 3.15). Además, el valor del máximo se encuentra también en torno al 8 %. Esto indica que el tipo de reacción

que ha ocurrido en ambas muestras es muy parecido, pudiendo esperarse las mismas fases cristalinas de FeB y de cristales de α -Fe₃Si grandes. De hecho, en la Figura 3.20 se observa que prácticamente las fases cristalinas son las mismas y no hay picos que no estén identificados. En el máximo de mayor intensidad se calculó el tamaño de grano por medio de la fórmula de Debye-Scherrer, obteniendo un tamaño de grano de 34 nm para los cristales de α -Fe₃Si.

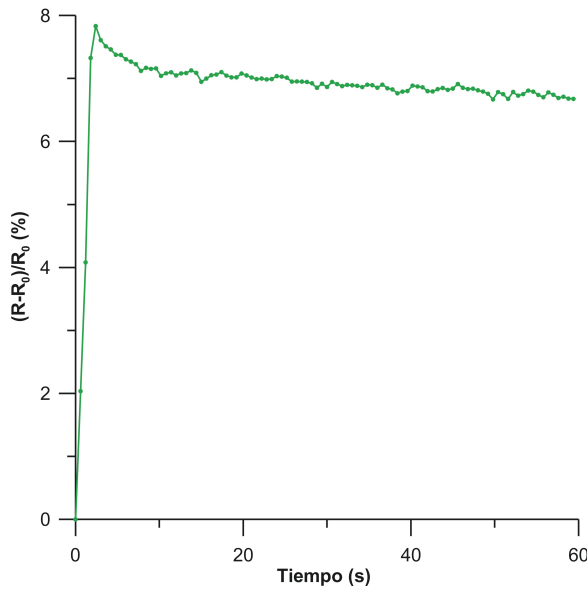


Figura 3.19: Cambio en la resistencia de la muestra B ($J=36,67\text{MA/m}^2$, $P_0=10$ mbar, $P_f=40$ mbar).

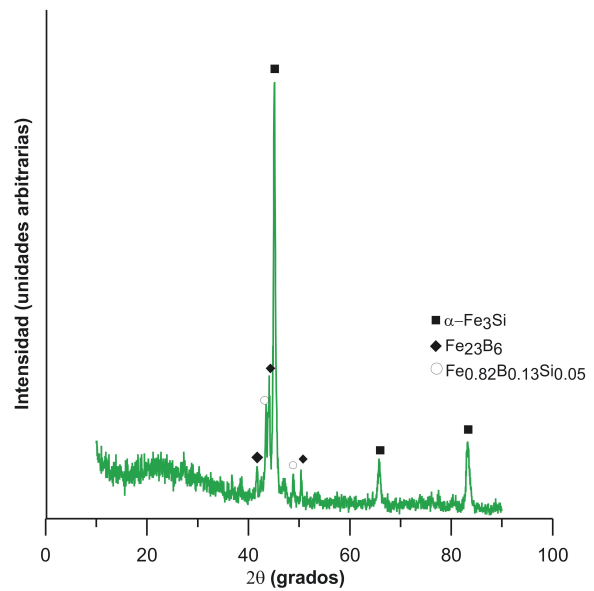


Figura 3.20: Rayos X de la muestra B ($J=36,67\text{MA/m}^2$, $P_0=10$ mbar, $P_f=40$ mbar).

El ciclo de histéresis muestra un ciclo constreñido (Figura 3.21) con un campo coercitivo de 9,7 Oe. Este tipo de ciclos ha aparecido en varios artículos tratando los

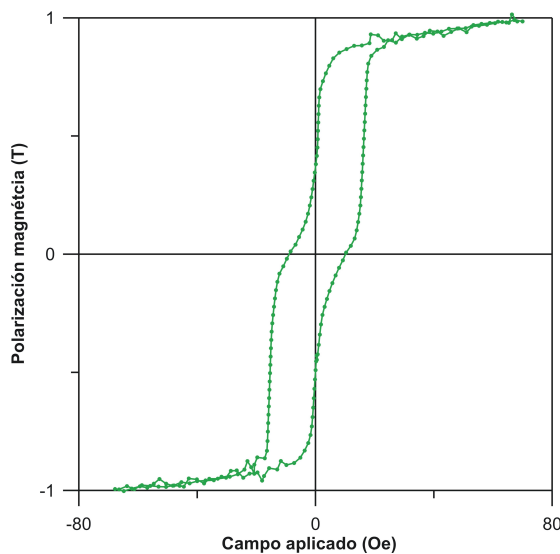


Figura 3.21: Ciclo de histéresis de la muestra B ($J=36,67\text{MA/m}^2$, $P_0=10$ mbar, $P_f=40$ mbar).

recocidos por efecto Joule [6, 7]. Gupta et al. [7], lanzaron la hipótesis de que el origen de este comportamiento estaba en que dentro del material había dos fases homogéneamente distribuidas desacopladas por canje. La razón de este comportamiento es mucho más simple. En los laterales de la muestra, bajo determinadas condiciones (flujo laminar) que no se tuvieron en cuenta en [7], es posible que se tenga un gradiente de

temperatura capaz de originar un gradiente en la nanocrystalización.

Este es el caso de la muestra B. El flujo originado es tal que se ha creado un gradiente de temperatura que ha dado lugar a un gradiente en la cristalización. Según la Figura 3.9, se puede advertir que en los laterales la temperatura es suficiente para originar nanocristales de Fe-Si, y en el centro de la muestra la temperatura es suficiente para crear cristales de Fe-B (y por consiguiente cristales grandes de Fe-Si).

El efecto de un flujo laminar de gas explica el cambio de la resistencia durante el recocido, el patrón de rayos X y el ciclo de histéresis. El máximo en el cambio de la resistencia apenas se diferencia del de la muestra A porque efectivamente se crean fases de Fe-B y cristales grandes de Fe-Si. Los rayos X se hicieron sobre toda la superficie de la muestra. De ahí que aparezcan prácticamente las mismas fases que en la muestra A pero que el tamaño de grano medio esté en torno a 30 nm (la mitad que en la muestra A). El ciclo de histéresis es la suma de un ciclo de histéresis blando producido por las zonas nanocrystalinas a ambos lados de la muestra y por un ciclo de histéresis duro debido al efecto de la fase cristalina con Fe-B en el centro.

Para demostrar la hipótesis presentada, se escogieron dos trozos de la muestra B en torno a $y=0$ según se representa en la Figura 3.22. B1 se obtuvo del centro de la muestra y B2 se obtuvo de un lateral. Las imágenes por medio de transmisión de electrones presentadas, indican el tamaño de grano de dos zonas de la muestra B. En la zona más central de la muestra se observaron grandes cristales (correspondientes a la estructura que se encuentra en la muestra B1) y en las zonas más excéntricas con respecto al eje x se observaron pequeños nanocristales (que corresponde a la estructura de la muestra B2).

El ciclo de histéresis de ambas muestras, medido por medio de V.S.M. se representa en la Figura 3.23. Debido a la inhomogeneidad en la forma de las muestras, no se consideró el factor desimanador en esta gráfica. La muestra B1 (Figura 3.23a) presenta un ciclo de histéresis duro con un campo coercitivo de 14,97 Oe. La muestra B2 (Figura 3.23b) presenta un ciclo de histéresis blando con un campo coercitivo de 0,05 Oe. La existencia de dos fases magnéticas separadas espacialmente dentro de una

misma muestra (y esto no quiere decir que estén desacopladas por canje) da lugar a un ciclo constreñido.

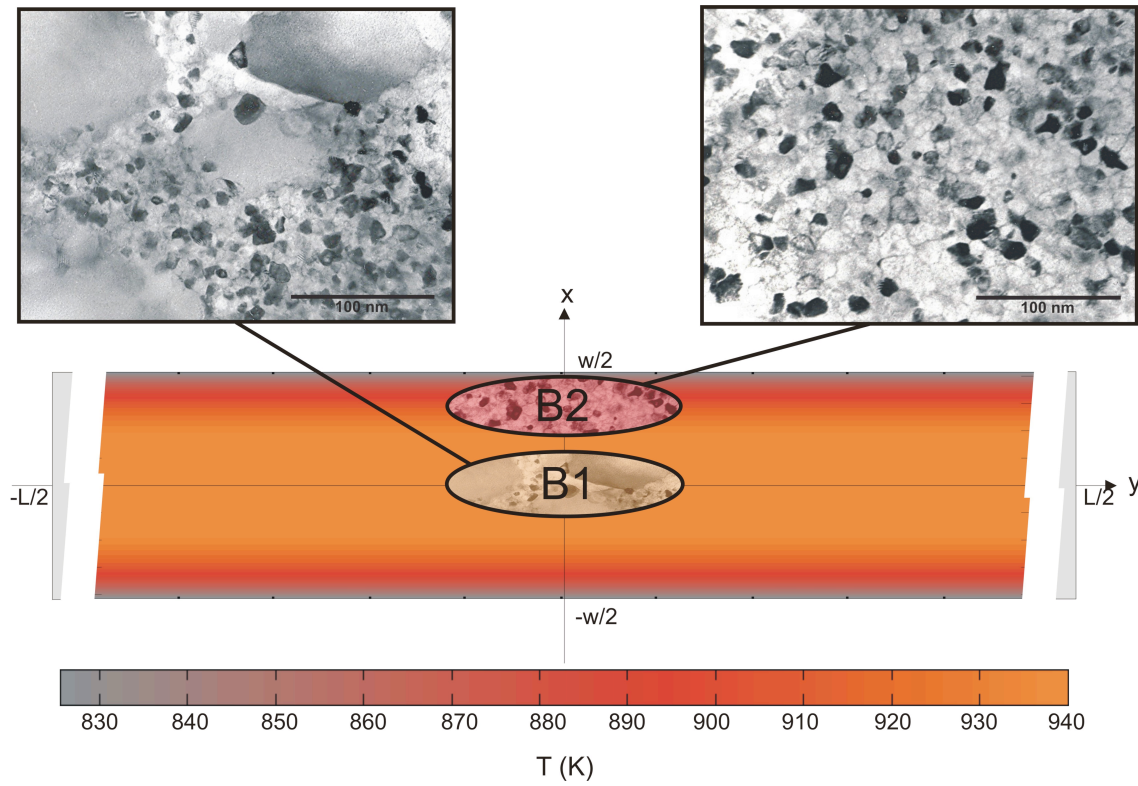


Figura 3.22: Distribución de temperatura de la muestra en condiciones de convección forzada con flujo laminar según la ecuación (3.37), con los datos de la Tabla 3.1. Las muestras B1 y B2 provienen de la zona indicada. Las imágenes de T.E.M. presentan la estructura cristalina de ambas muestras.

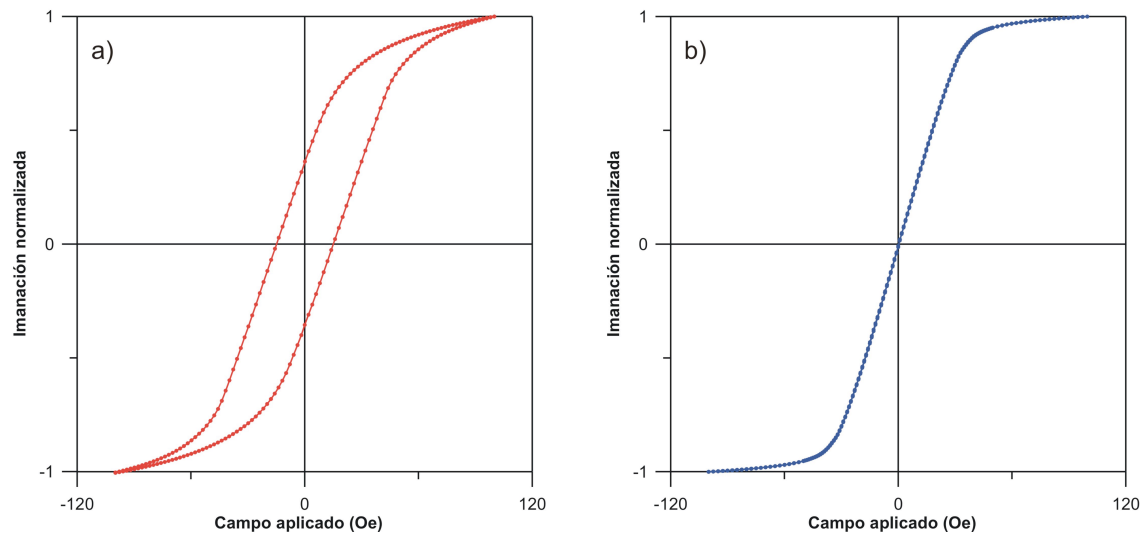


Figura 3.23: Ciclos de histéresis de a) muestra B1, y b) muestra B2.

La composición química de B1 y B2 no se puede determinar de las medidas presentadas hasta ahora. Se puede deducir, por los ciclos de histéresis, que la muestra B2 está formada por nanocristales de Fe-Si y B1 está formada por cristales de Fe-B y Fe-Si. Para determinar de forma definitiva la composición de B1 y B2, se llevaron a cabo medidas de la imanación de saturación en el intervalo de temperaturas [25-750 °C].

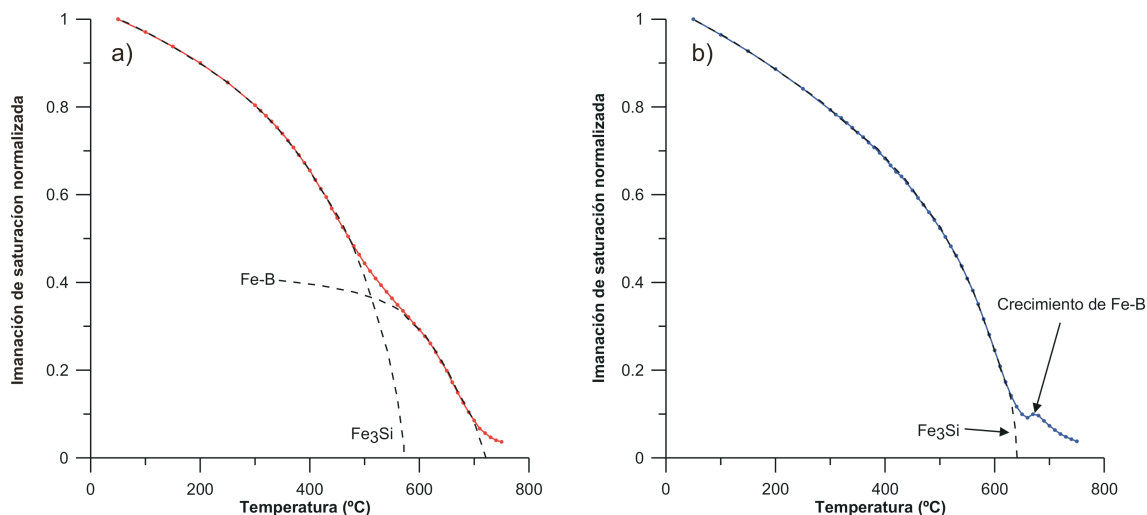


Figura 3.24: Imanación de saturación en función de la temperatura medida con el V.S.M. para a) muestra B1 y b) muestra B2 (las líneas discontinuas sólo sirven de referencia y no marcan la temperatura de Curie exacta).

En la Figura 3.24a la muestra B1 presenta dos fases magnéticas claramente distinguibles. Con los datos obtenidos del patrón de rayos X se puede saber que la primera caída abrupta de la imanación de saturación se debe a la contribución de los cristales de Fe₃Si. La segunda caída se debe a la contribución de las fases de Fe-B. En la Figura 3.24b la muestra B2 parece magnéticamente monofásica, es decir, no se distingue una fase amorfa cuya temperatura de Curie, según la literatura [17], se encuentra en torno a 300 °C. Sí que se nota la caída de la imanación de saturación debida a los cristales de Fe₃Si. A 670 °C aparece un máximo atribuible al crecimiento de cristales de Fe-B. Es precisamente este máximo el que demuestra que en B2, y por inducción en los laterales de toda la muestra B, no hay cristales de Fe-B.

Este gradiente puede ser aprovechado para la fabricación de etiquetas magnéticas. Aunque interesante, éste no sería el mejor método para fabricarlas, dado

que las condiciones de flujo laminar son muy difíciles de reproducir con total precisión. El mejor método sería la introducción de sumideros de calor a lo largo de la muestra mientras se recuece por efecto Joule en condiciones de vacío o convección natural [18]. De esta forma se podría obtener siempre el mismo gradiente de temperatura y por tanto lograr unas etiquetas de propiedades idénticas entre sí.

3.3.4.- Flujo turbulento

Este es el caso de la muestra C. La presión inicial es tan elevada que no sólo la velocidad de flujo es grande, si no que además se originan turbulencias debidas a la forma de la cámara de recocidos.

La resistencia durante el recocido de la muestra C se midió de la misma manera que en los casos anteriores (Figura 3.25). El cambio en la resistencia muestra un máximo mucho menor que en las muestras A y B. Además el máximo se alcanza 0,6 s después del máximo en B. Se observa un cambio en la pendiente antes de alcanzar el máximo que se relaciona con relajaciones estructurales [13]. Muy probablemente este cambio de pendiente se dé también en los casos A y B, pero ocurre en un intervalo de tiempo menor a 0,6 s y el sistema de medida no es capaz de obtener datos en intervalos menores. Volviendo al máximo en el cambio de resistencia, un cambio del 5,3 % indica una reacción poco exotérmica comparada con la de las muestras A y B. Sin embargo si existe un máximo significa que ha habido una reacción [9,16] (esto se verá en el siguiente capítulo) al menos de nanocristalización de Fe-Si.

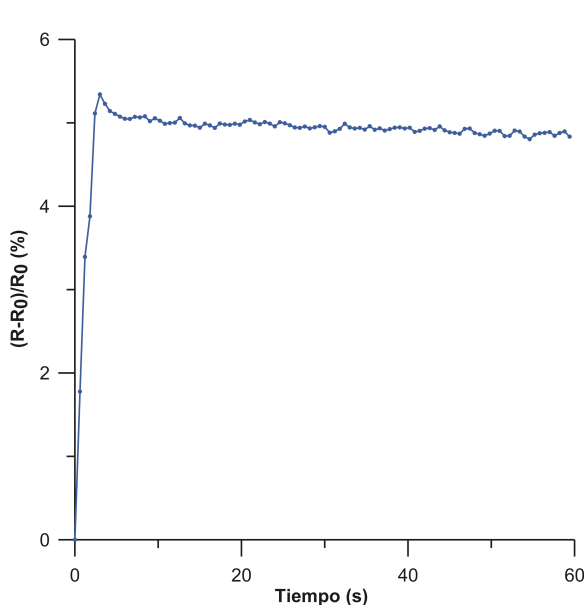


Figura 3.25: Cambio en la resistencia de la muestra C ($J=36,67\text{MA/m}^2$, $P_0=20$ mbar, $P_f=40$ mbar).

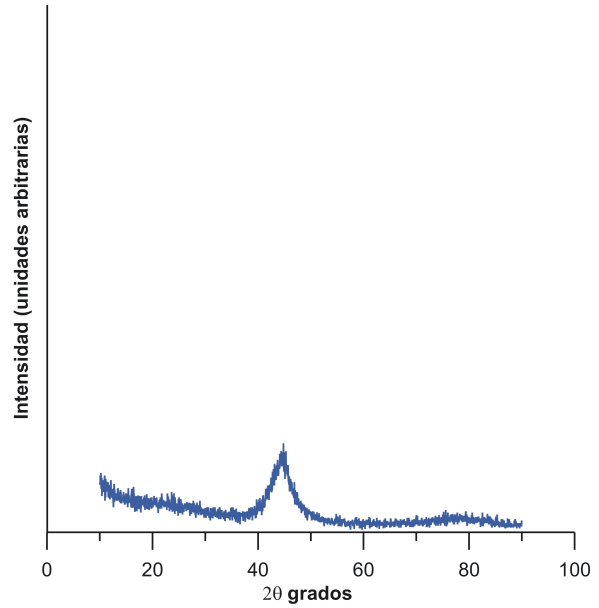


Figura 3.26: Rayos X de la muestra C ($J=36,67\text{MA/m}^2$, $P_0=20$ mbar, $P_f=40$ mbar).

El patrón de rayos X en la Figura 3.26 demuestra un único pico debido a nanocristales de $\alpha\text{-Fe}_3\text{Si}$. El tamaño de grano medio, calculado por medio de la fórmula de Debye-Scherrer es de 4,5 nm. Esto indica una clara nanocrystalización de la muestra que dará lugar a un ciclo de histéresis muy blando.

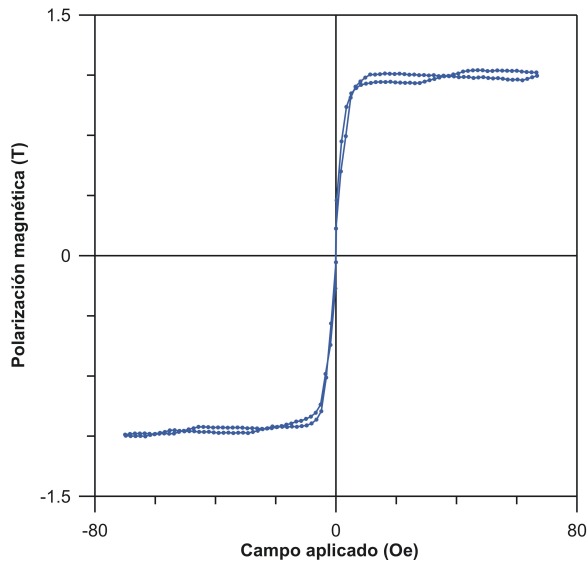


Figura 3.27: Ciclo de histéresis de la muestra C ($J=36,67\text{MA/m}^2$, $P_0=20$ mbar, $P_f=40$ mbar).

El ciclo de histéresis en la Figura 3.27 presenta las características típicas de un material magnéticamente blando. El campo coercitivo es de 0,09 Oe que corrobora la hipótesis de que sólo hay nanocristales de Fe_3Si en una matriz amorfa.

En la Figura 3.28 se representa la zona central de la muestra con el gradiente de temperatura durante el recocido.

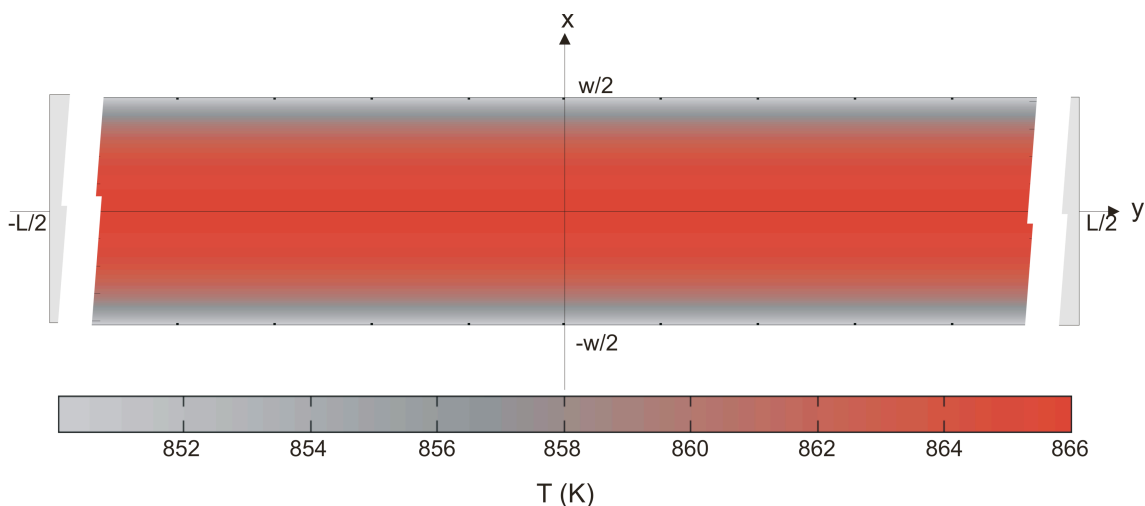


Figura 3.28: Distribución de temperatura de la muestra en condiciones de convección forzada con flujo turbulento según la ecuación (3.38), con los datos de la Tabla 3.1.

3.4.- CONCLUSIONES

En este capítulo se ha propuesto un modelo teórico de la distribución de temperatura, una vez alcanzado el equilibrio térmico, de un recocido de cintas planas por efecto Joule. Se han considerado todas las posibles condiciones ambientales: vacío, convección libre y convección forzada por flujo laminar o turbulento. También se han considerado las propiedades termofísicas y dimensionales en las mismas condiciones ambientales.

Del modelo se obtiene que las condiciones ambientales en las que se recuece por efecto Joule pueden dar lugar a distribuciones de temperatura muy diferentes. Además las propiedades termofísicas y sus dimensiones afectan también a la distribución de temperatura. De las distribuciones de temperatura calculadas se deduce que las muestras presentarán una estructura cristalina más homogénea cuanto más estrechas sean, cuanto mayor sea su conductividad térmica, y cuanto menor sea su constante térmica de la resistividad. Las condiciones ambientales más idóneas para lograr muestras homogéneamente (nano)cristalizadas serían las de vacío, convección natural y flujo turbulento.

Los resultados teóricos se han demostrado experimentalmente para el caso particular de tres cintas de Vitroperm[®] de 8,3 mm de anchura recociendo a $J=36,67$

MA/m², en condiciones de convención libre, flujo laminar y flujo turbulento. En particular para unas determinadas condiciones de flujo laminar se ha podido demostrar que la distribución de temperatura durante el recocido ha generado nanocristales de FeSi de diámetros cercanos a 20 nm en los laterales de la muestra (dando lugar a unas propiedades magnéticas blandas) y cristales de tamaños mucho mayores de FeSi y FeB en la zona central (dando lugar a unas propiedades magnéticas duras). Es la suma de estas dos fases magnéticas la que origina ciclos de histéresis constreñidos.

Referencias

- [1]- P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, F. Vinai, Rev. Sci. Instr. **64**, p.1053 (1993).
- [2]- N. Zabala, J. M. Barandiarán, J. Phys. D:Appl. Phys., **28** p. 2607 (1995).
- [3]- I. Aștefănoei, - D. Radu, H. Chiriac, Phys. Stat. Solidi. (a) **202**, p. 2419 (2005).
- [4]- V. de Manuel, R.P. del Real, J. Phys. D:Appl. Phys., **41**, p. 085001/1 (2008).
- [5]- V. de Manuel, R.P. del Real, Phil. Mag. B, **89(32)**, p. 2967 (2009).
- [6]- C. Morón, C. Aroca, M. C. Sánchez, E. López y P. Sánchez, IEEE. Trans. Mag. **30**, p. 53 (1994).
- [7]- P. Gupta, A. Gupta, V. Franco, A. Conde, J. App. Phys. **101**, p. 033909/1 (2007).
- [8]- M. J. Moran, H. N. Shapiro, B. R. Munson, D. P. DeWitt, *Introduction to Thermal Systems Engineering: Thermodynamics, Fluid Mechanics, and Heat Transfer*. pp. 405-467 ed. John Wiley & Sons, 2003.
- [9]- J. H. Lienhard IV, J. H. Lienhard V, *Heat transfer textbook*; Phlogiston Press, Cambridge Massachusetts, 1984, 4ª edición, capítulos 6-9.
- [10]- Para más información sobre la función de Matlab® de resolución de ecuaciones diferenciales con valores de contorno visitar la página web: http://www.mathworks.com/bvp_tutorial.
- [11]- P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, F. Vinai, Appl. Phys. Lett. **63(20)**, p. 2759 (1993).
- [12]- P. Allia, M. Baricco, P. Tiberto, F. Vinai, Phys. Rev. B **47(6)**, p. 3118 (1993).

[13]- P. Allia, M. Baricco, M. Knobel, P. Tiberto, F. Vinai, Phil. Mag. B **68(6)**, p. 853 (1993).

[14]- P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, M. Knobel, F. Vinai, IEEE Trans. Mag. **30(2)**, p. 461 (1994).

[15]- P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, M. Knobel, F. Vinai, IEEE Trans. Mag. **30(6)**, p. 4797 (1994).

[16]- N. S. Mitrović, IEEE. Trans. Mag. **36(5)**, p. 3858 (2000).

[17]- G. Herzer, *Handbook of Magnetic Materials, Vol 10*. Ed. K. H. J. Buschow, Elsevier Science B. V., p. 428, 1997.

[18]- J. P. Sinnecker, P. Tiberto, M. Vázquez, A. Hernando, J. Appl. Phys. **82(11)**, p. 5871 (1997).

Capítulo 4

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS RECOCIDOS CON CORRIENTE

4.1.- INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se realizó un modelo matemático de la distribución de la temperatura de la muestra en su parte central. En el eje longitudinal (eje y), se observaba que la temperatura llega a un valor prácticamente constante muy cerca de los extremos, pudiendo afirmarse que el 90% de la muestra, fuera de los electrodos, presentaba una temperatura independiente de la posición en ese eje. A este porcentaje hay que añadir la parte de la muestra atrapada en los electrodos, que mantienen esta región en estado amorfo. El efecto de los extremos puede hacer que hasta un 15% de la muestra sea amorfa. Esto supone que las medidas de elongación en el eje longitudinal de la muestra se vean afectadas en ese porcentaje por los extremos y que, por lo tanto, haya que analizar cuidadosamente los resultados de forma más cualitativa que cuantitativa.

Los cálculos realizados demuestran que las mejores condiciones ambientales de recocido para conseguir muestras muy homogéneas son las de vacío. Sin embargo, este tipo de recocidos requiere cámaras muy resistentes a la presión y un sistema de bombeo que las hace relativamente caras.

Según los cálculos del capítulo 3, crear un flujo turbulento de gas inerte sería una buena opción para tener un recocido con cristalización muy homogénea. Sin embargo obtener un flujo turbulento “perfecto” no es trivial. Para asegurarlo, harían falta grandes velocidades de flujo, o métodos mecánicos para crear turbulencias y muy probablemente la muestra tendría pequeñas regiones de cierto flujo laminar, o de diferentes velocidades, obteniéndose una muestra con grandes variaciones de temperatura en su longitud.

Por esta razón el sistema más sencillo y barato para obtener muestras homogéneamente nanocristalinas es recocer en una cámara con una ligera sobrepresión de gas inerte. La homogeneidad de las muestras es comparable a la de las muestras en flujo turbulento y sólo es necesaria una cámara capaz de resistir la sobrepresión.

La homogeneidad de las muestras recocidas por efecto Joule en un gas estacionario no dependerá sólo de la geometría, como ya se ha explicado antes, sino

también de la posición de la muestra. Durante el recocido, al calentar el gas circundante, se produce un flujo ascendente de aire. Si la muestra está situada de forma paralela al plano terrestre se puede esperar mucha homogeneidad, pero si la muestra está posicionada en vertical, el flujo de aire en ambas caras de la muestra se va calentando cada vez más, obteniendo cada vez menos calor de la muestra. Esto se debe a que la constante de intercambio de calor por convección depende de la temperatura. Si localmente la temperatura varía, también lo hará la constante de intercambio de calor. Por esta razón, si la muestra es lo suficientemente ancha, se puede prever un gradiente de temperatura durante el recocido que conlleve un gradiente de cristalización. En la zona más alta de la muestra el material mostrará cristales mayores y abundantes que en la zona más baja.

Según los cálculos del capítulo anterior, las variaciones máximas de temperatura de una muestra recocida en estas condiciones son de unos 15 °C. La temperatura óptima de cristalización del Vitroperm[®] según el fabricante es de aproximadamente 500 °C durante 1 hora. En un horno, a esta temperatura durante una hora, se da la nanocristalización de α -FeSi con granos de unos 20 nm, que son el origen de las propiedades magnéticamente blandas. El crecimiento de los granos de FeSi a tamaños mayores de 20 nm tiene lugar a temperaturas mayores.

En el primer capítulo se explicó el efecto de las pequeñas adiciones de Nb y Cu. El cobre favorece la nucleación de FeSi y el Nb la impide. Este equilibrio hace que además de crearse cristales muy pequeños, éstos no crezcan apenas si la temperatura o el tiempo de recocido son ligeramente superiores.

El valor de las constantes de intercambio de calor también cambiará con la presión a la que se haga el recocido (debido a que las propiedades termofísicas del gas cambian con la presión, como se explica en el apéndice B). La cámara de recocidos propuesta en el capítulo 2 puede soportar hasta 80 mbar de sobrepresión. Éste es un intervalo de sobrepresiones muy pequeño como para que se vean grandes diferencias en la distribución de temperaturas en la muestra (y por tanto en la nanocristalización) para la misma densidad de corriente. Sin embargo se va a demostrar experimentalmente que para diferentes presiones (hasta 80 mbar) no hay cambios notables en el comportamiento magnético de la muestra. Una vez demostrado, se presentarán una serie

de recocidos, a distintas densidades de corriente, a una presión de 20 mbar con el objetivo de explicar los procesos que van ocurriendo durante el recocido, y las consecuencias del recocido en las propiedades magnéticas de las muestras.

4.2.- MUESTRAS RECOCIDAS A DISTINTAS PRESIONES DE Ar

Para determinar si la sobrepresión aplicada durante el recocido afecta a las propiedades cristalinas y magnéticas se recocieron 18 muestras de Vitroperm[®] de dimensiones $100 \times 8,1 \times 0,021 \text{ mm}^3$ a seis densidades de corriente distintas: 10, 15, 20, 25, 30 y 35 MA/m² y a tres diferentes sobrepresiones de argón (10, 50 y 80 mbar).

En la Figura 4.1 se representa, para una sobrepresión de 50 mbar, el cambio de resistencia (Figura 4.1a), el campo coercitivo (Figura 4.1b), los ciclos de histéresis (Figura 4.1c) y la elongación al aplicar un campo magnético (Figura 4.1d). Como se verá en la Figura 4.2 no hay grandes diferencias en las propiedades de las muestras debidas a la sobrepresión. Por esta razón se omitirán las gráficas de cambio de resistencia, ciclos de histéresis y elongación de las muestras recocidas a 10 y a 80 mbar.

La variación de la resistencia muestra un comportamiento típico [1-7] para este tipo de recocidos (Figura 4.1a). Cuando la densidad de corriente es menor de 20 MA/m², la resistencia aumenta de manera proporcional a la temperatura que alcanza la muestra. De esta forma para estas densidades de corriente no se puede esperar ningún cambio a una fase cristalina o nanocristalina. La temperatura calculada según la ecuación (3.26) es de 193 °C (10 MA/m²) y 327 °C (15 MA/m²). Estas temperaturas pueden dar lugar a relajaciones sin cambiar la estructura cristalina de la muestra, ya que los nanocristales comienzan a producirse a partir de los 470 °C (como se verá más adelante). Los ciclos de histéresis de la Figura 4.1c, lo confirman al igual que el valor del campo coercitivo medido en la Figura 4.1b que disminuye de 270 a 180 mOe. La elongación bajo un campo magnético, en la Figura 4.1d, de las muestras recocidas a las densidades de corriente 10 y 15 MA/m² presenta una ligera disminución.

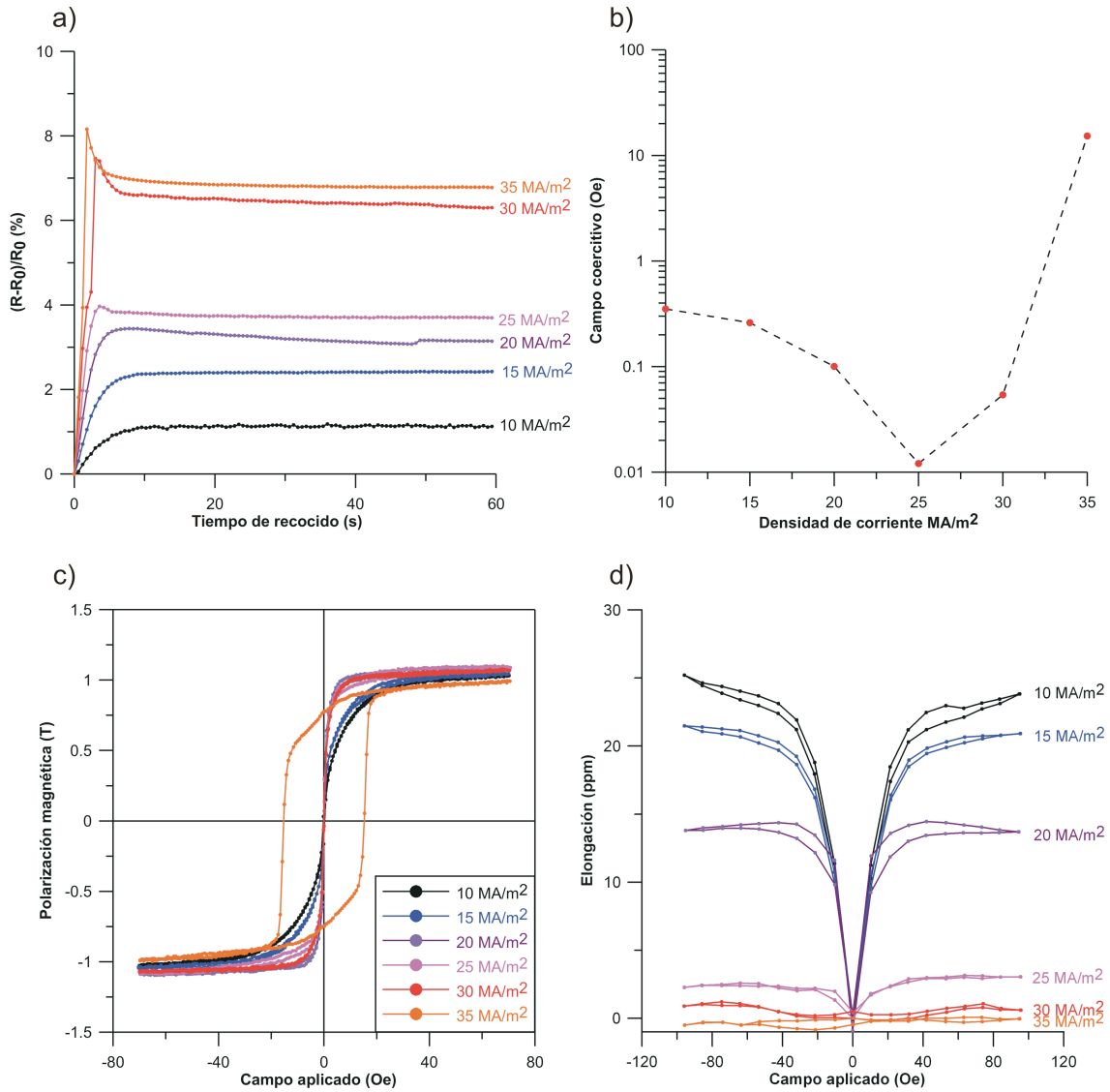


Figura 4.1: a) Cambio de resistencia durante el recocido de las muestras a una sobrepresión de 50 mbar, b) campo coercitivo de las muestras tras el proceso de recocido, c) ciclos de histéresis de las muestras tras el recocido, d) elongaciones de las muestras tras el proceso de recocido. (las líneas sólo sirven como guía).

El cambio en la resistencia de la muestra recocida a 20 MA/m² tiene un incipiente máximo que indica una reorganización atómica. Cuando alcanza el equilibrio térmico se produce un pequeño “salto” en la gráfica. Esta discontinuidad puede ser achacada al efecto de la dilatación de la muestra por la temperatura y una recolocación en el electrodo que da lugar a una resistencia diferente y no a una reacción o relajación del material. El ciclo de histéresis (Figura 4.1c) muestra una anisotropía menor que la de los recocidos a 10 y 15 MA/m². El campo coercitivo pasa a valer 118 mOe. La

elongación, con un valor de unas 15 ppm, disminuye ligeramente con respecto a los recocidos anteriores.

La muestra recocida a 25 MA/m² muestra el mismo máximo que la muestra recocida a 20 MA/m² pero con mayor definición. El ciclo de histéresis no muestra la reducción en la anisotropía por el efecto de la forma de la muestra. El campo coercitivo se reduce nuevamente hasta el valor de 14 mOe, indicando que prácticamente se ha alcanzado la nanocrystalización de la muestra. La elongación muestra un valor muy bajo de 3 ppm.

La muestra recocida a 30 MA/m² tiene un cambio de resistencia mucho mayor, pasando a duplicar el cambio de la muestra recocida a 25 MA/m² (Figura 4.1a). A los pocos segundos del comienzo del recocido se observa un cambio en la pendiente para inmediatamente dar lugar al máximo que representa una reacción exotérmica. Este cambio en la pendiente se relaciona con reorganizaciones atómicas [6]. Ambas reacciones de reorganización y nanocrystalización ocurren en un lapso de tiempo tan corto que los máximos que se originan en el cambio de resistencia se unen. El campo coercitivo es de 60 mOe, indicando que los cristales de FeSi son ya demasiado grandes. La elongación se encuentra en valores similares a los del material recocido a 25 MA/m². El ciclo de histéresis (Figura 4.1.b) no parece distinto de las muestras recocidas a 20 y 25 MA/m². Esto se debe al efecto de la anisotropía de forma de la muestra. La elongación por efecto de la parte amorfa de la muestra correspondería con un máximo de 1 ppm. Por esta razón se puede considerar que la parte recocida de la muestra tiene una elongación muy cercana a cero, siendo ésta prácticamente debida a la parte amorfa.

La muestra recocida a 35 MA/m² muestra el máximo correspondiente a la reacción exotérmica 1,2 s antes que en la muestra recocida a 30 MA/m². No se observa el cambio de pendiente debido a reorganizaciones atómicas de la muestra. Muy probablemente las reorganizaciones se produzcan de manera tan rápida que el sistema de recocidos no pueda detectarlas (el sistema mide cada 0,6 s). El campo coercitivo aumenta su valor hasta alcanzar los 15 Oe (Figura (4.1b)). Indudablemente en esta muestra se han creado cristales de FeSi muy grandes junto con cristales de FeB, que reducen la imanación de saturación de la muestra (Figura 4.1c). La muestra presenta la elongación más baja de todas. Esto indica que la temperatura durante el recocido fue

muy alta muy cerca de los electrodos, quedando cristalizada prácticamente en su totalidad.

En la Figura 4.2 aparecen resumidos los resultados que se consideran más importantes para cada presión y densidad de corriente de recocido. De los datos expuestos no es posible afirmar que las diferencias entre cada muestra provengan de la presión durante el recocido. Más bien parecen provenir del error experimental a la hora de calcular la densidad de corriente o incluso de las diferentes tensiones que se puedan inducir durante el proceso. Al estar las muestras sujetas firmemente a los electrodos y calentarse, éstas se dilatan y pueden originar tensiones. Cualquier variación en la forma de sujeción puede cambiar el carácter de las tensiones originando compresiones, extensiones y/o torsiones.

Más concretamente, en la Figura 4.2a, se representa la resistencia una vez alcanzado el equilibrio térmico en cada muestra durante el recocido (pasados 60 s). La dispersión no está relacionada con la presión. Si así fuera, la muestra que mayor temperatura alcanzara sería la de menor presión (10 mbar) con un aumento de la resistencia mayor que el de la muestra más fría recocida a 80 mbar. A pesar de la dispersión se ve una clara tendencia por la que se puede establecer que la resistencia cambia de manera casi proporcional a la densidad de corriente aplicada hasta los 25 MA/m².

A 30 MA/m² la resistencia aumenta de forma muy abrupta para luego mostrar una diferencia muy pequeña con respecto a la resistencia de las muestras recocidas a 35 MA/m². La resistividad, ρ , sigue la siguiente ecuación:

$$\rho = \rho_0 + \alpha(T - T_0) \quad (4.1)$$

donde ρ_0 es la resistividad a la temperatura inicial T_0 , T es la temperatura y α es el coeficiente térmico de la resistividad. Este comportamiento puede significar dos cosas:

- La resistividad del material aumenta al aumentar el orden cristalino reduciéndose al mismo tiempo el coeficiente térmico de la resistividad.

-El coeficiente térmico de la resistividad aumenta al aumentar el orden pero la resistividad disminuye.

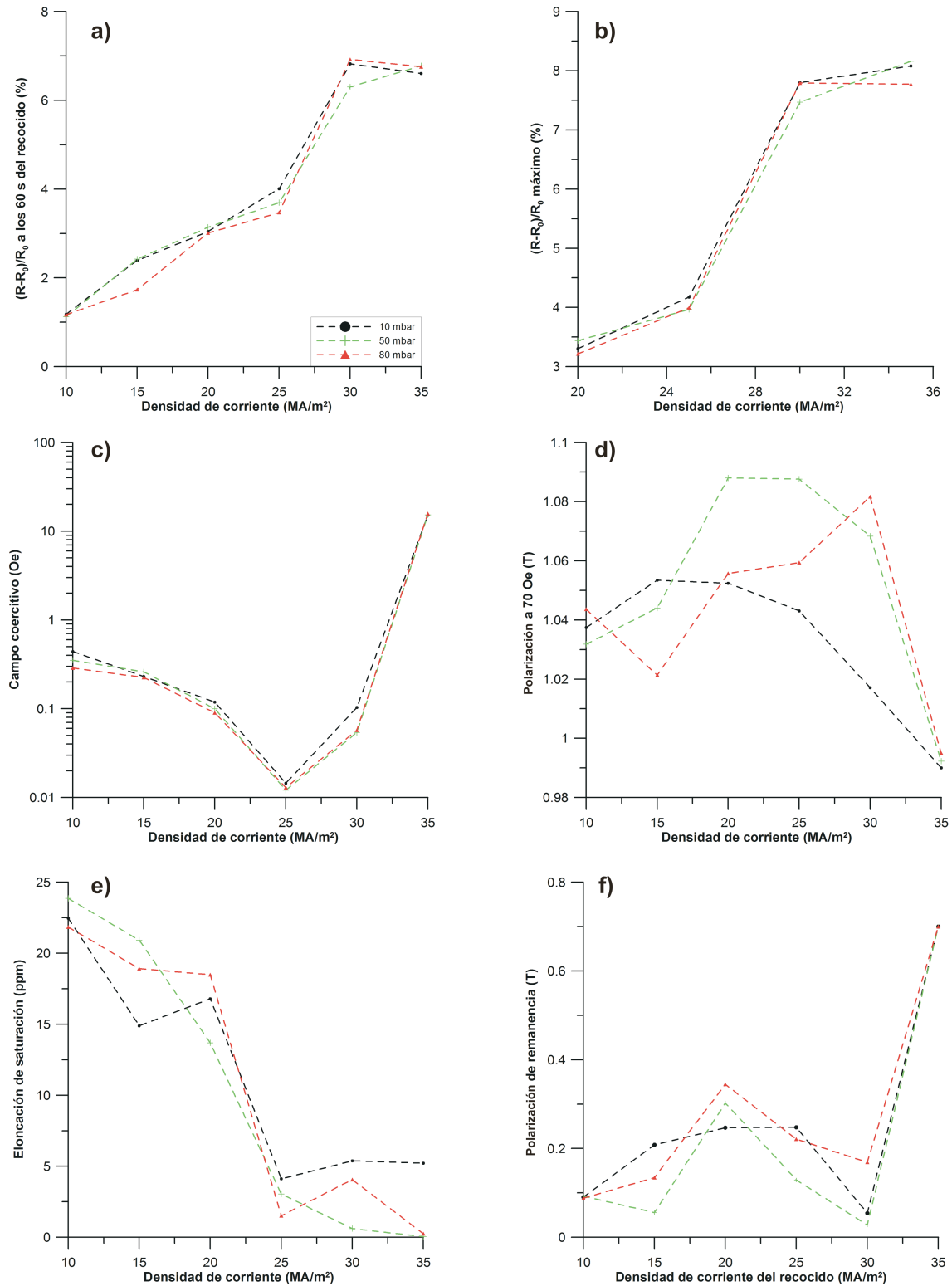


Figura 4.2: a) Variación de la resistencia de cada muestra una vez alcanzado el equilibrio térmico, b) máxima variación de resistencia en las muestras recocidas a más de 20 MA/m², c) campo coercitivo, d) imánación de saturación, e) elongación de saturación y f) remanencia de cada recocido.

En la Figura 4.2b se representa el valor de los picos máximos en el cambio de resistencia que experimentan las muestras por una reacción exotérmica (de cristalización). Los máximos sólo se consiguen medir a partir de densidades de corriente superiores a 15 MA/m^2 .

A 20 MA/m^2 el valor del cambio de resistencia en el máximo es prácticamente el mismo que en el estado estacionario. Esto indica una reacción muy poco exotérmica que probablemente de lugar a pequeños agregados de Fe o FeSi. Según se aumenta la densidad de corriente el máximo se hace más evidente indicando una reacción más exotérmica, alcanzando el máximo valor a 35 MA/m^2 . Esto se debe a que se forman cristales de FeSi y FeB al mismo tiempo originando una reacción muy exotérmica.

El campo coercitivo (Figura 4.2c) no presenta prácticamente ninguna diferencia entre cada muestra a la misma densidad de corriente.

La imanación de saturación en la Figura 4.2d tampoco presenta grandes cambios en ninguna muestra. Sin embargo sí que aparece una cierta tendencia a aumentar su valor en las muestras recocidas a las densidades de corriente más cercanas a la nanocristalización. Los cristales de FeB disminuyen la imanación de saturación al recocer la muestra a 35 MA/m^2 .

La Figura 4.2e demuestra que la elongación es la propiedad magnética medida más sensible a los posibles cambios de tensiones en la muestra por la gran dispersión de los puntos medidos de elongación de saturación. A pesar de la elevada dispersión sí se observa una tendencia a anularse a densidades de corriente superiores a 25 MA/m^2 .

La imanación remanente (Figura 4.2f) se calculó eliminando el factor desimanador suponiendo que $N_d = I/\chi$ [8] en las muestras con campos coercitivos inferiores o iguales a 500 mOe. La remanencia presenta también bastante dispersión siguiendo una tendencia similar a la del campo coercitivo. Tiende a aumentar a $20\text{-}25 \text{ MA/m}^2$ para luego disminuir debido al aumento de la anisotropía (debido a su vez al aumento de los nanocristales de FeSi), y luego aumentar de forma abrupta por el endurecimiento magnético procedente de la generación de cristales de FeB y FeSi de tamaños superiores a la longitud de canje.

4.3.- CARACTERÍSTICAS MAGNÉTICAS DE LAS MUESTRAS RECOCIDAS A 20 mbar

En la sección anterior se ha demostrado que para el rango de presiones 10-80 mbar, no se originan variaciones en las características magnéticas de la muestra. Debido a las características de la cámara de recocidos, sobrepresiones superiores a 50 mbar son especialmente incómodas (es necesario reforzar los cierres) y una presión de 10 mbar es difícil de controlar con el sistema de válvulas utilizado. Por estas razones se escogió la presión de 20 mbar como la estándar en todos los recocidos siguientes.

De todos los resultados presentados se deduce que los procesos que dan lugar a los cambios más notables aparecen en torno a densidades de corriente de 20 y 30 MA/m². A densidades superiores aparecen cristales de FeB y de FeSi de tamaños mucho mayores que 20 nm (este es el tamaño aproximado de los nanocristales en las condiciones magnéticamente más blandas) . A densidades menores se puede afirmar que prácticamente el material se mantiene amorfo.

El objetivo de esta sección es definir más los procesos que pueden desarrollarse entre 20 y 35 MA/m² para muestras de las mismas dimensiones que las presentadas en la sección 4.2, esto es, 8,3×100×0,021 mm³.

4.3.1.- Resultados

4.3.1.1.- Variación de la resistencia durante el recocido

En la Figura 4.3 se representa la variación de la resistencia durante todo el proceso de recocido para las densidades de corriente entre 20 y 35 MA/m². El cambio de resistencia a las densidades de 10 a 15 MA/m² es el mismo que en los casos presentados en la sección (4.2) y por eso no se representa.

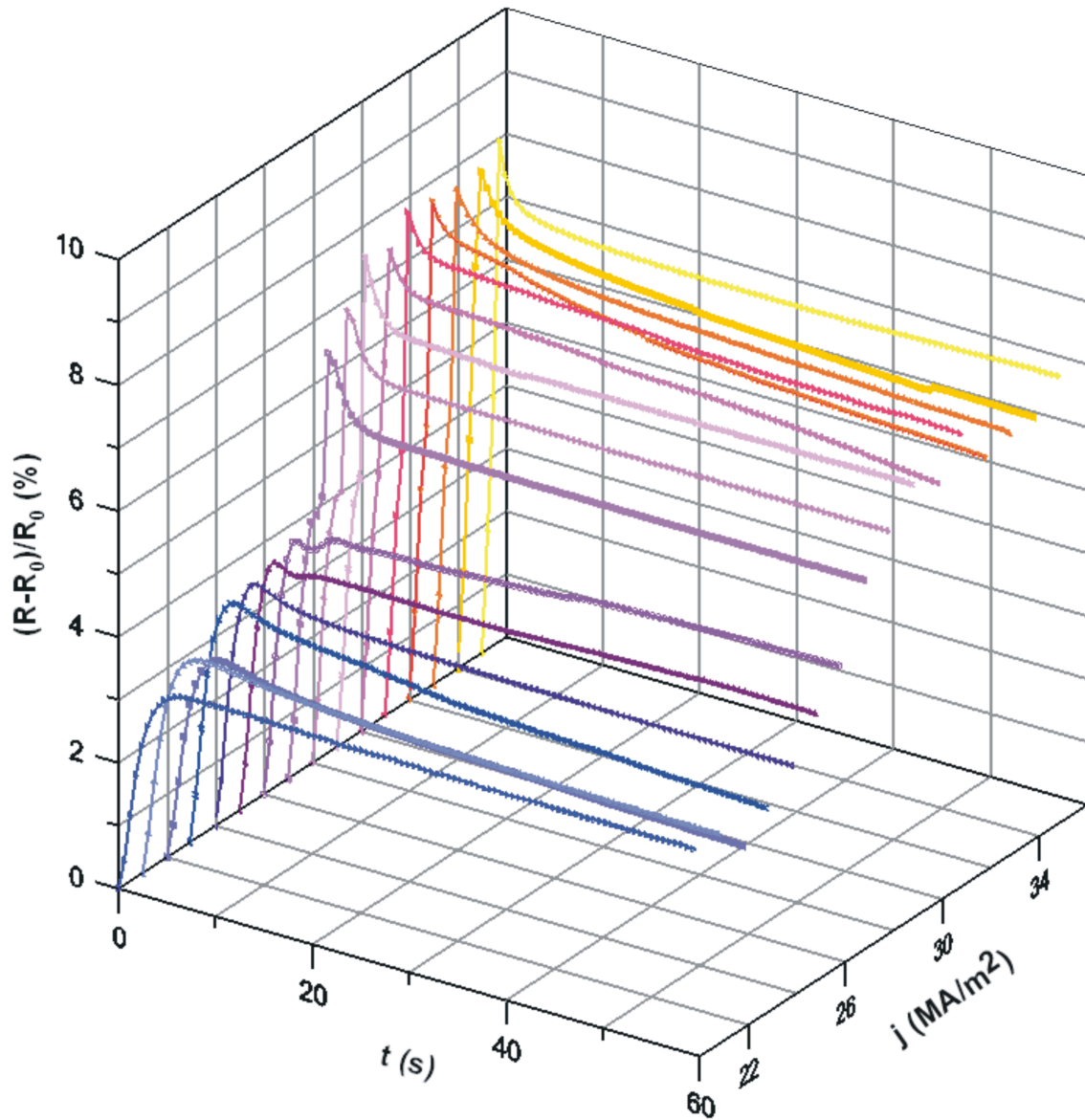


Figura 4.3: Variación de la resistencia durante los recocidos realizados a diferentes densidades de corriente (la línea continua sirve de guía para los ojos).

Por la forma del cambio de resistencia se pueden diferenciar cuatro procesos:

1. De 10 a 20 MA/m² no hay cambios estructurales salvo quizás alguna relajación que no da lugar a un ordenamiento cristalino en la matriz amorfa. Por esta razón no se representa este intervalo.
2. De 20 a 24 MA/m² se empieza a marcar un máximo proveniente de una reacción exotérmica. A una densidad de 20 MA/m² la resistencia alcanza un máximo relativo muy pequeño (del 3,35 %) pasados 7,2 s de recocido para,

posteriormente, alcanzar un valor constante del 3,28 %. El máximo no se debe a un error que provenga del sistema, dado que tiene una forma ya muy parecida a la que se va a encontrar en densidades de corriente mayores donde el máximo se ve con mayor claridad. El punto donde el máximo tiene mayor definición se da a 25 MA/m² con un valor del cambio de resistencia del 4,11 % pasados 3,6 segundos de proceso. El cambio de la resistencia pasados 60 segundos (cuando se supone que ya se ha alcanzado el equilibrio termodinámico) aumenta también de forma prácticamente lineal con la densidad de corriente.

3. De 25 a 30 MA/m² comienza la formación de nanocristales de FeSi como indica la aparición de un segundo máximo que solapa con el primero convirtiéndolo en un cambio de pendiente. A 25 MA/m² el cambio de resistencia muestra el mismo tipo de máximo que en los casos anteriores pasados 3,6 segundos, y tiene un valor del 4,11 %. Inmediatamente después baja para luego volver a aumentar y alcanzar el valor de equilibrio. Esto indica una segunda reacción de carácter exotérmico que además cambia la resistividad de la muestra haciéndola superior a lo que correspondería tras la primera reacción. Esto implica que la conductividad de la muestra es ligeramente peor tras esta reacción a la temperatura que haya alcanzado.

A 26 MA/m² se repite el mismo comportamiento aunque se define mejor la segunda subida como un máximo relativo correspondiente a una reacción exotérmica. El cambio de la resistividad es en este caso mayor que en el anterior.

A 27 MA/m² ocurre el cambio más importante. El primer máximo se une al segundo convirtiéndose en un simple cambio de pendiente. El segundo máximo implica una reacción mucho más exotérmica que las anteriores y el cambio de resistencia es mucho mayor indicando que la estructura cristalina de la fase amorfa es completamente distinta de las anteriores.

Entre 28 y 30 MA/m² no hay diferencias en la forma de la gráfica. El primer cambio de pendiente se hace cada vez más pequeño porque la temperatura alcanzada es cada vez mayor y la segunda reacción pasa a ocurrir más pronto. El cambio de resistividad en equilibrio y el valor del máximo siguen aumentando

hasta los 29 MA/m². Los recocidos a 29 y 30 MA/m² no se diferencian prácticamente en la forma del cambio de resistencia salvo en que las reacciones exotérmicas ocurren antes al aumentar la densidad de corriente. Por esta razón la primera reacción se va ocultando, va siendo menos visible. Parece también que se llega a un valor invariable del máximo de aproximadamente un 8 % y en equilibrio del 7 %.

4. De 30 a 35 MA/m² no hay apenas diferencias en su cambio de resistencia. El primer máximo acaba quedando totalmente oculto por la rapidez de la reacción exotérmica que origina el segundo máximo. Allia et al. [5], pudieron distinguirlo para otras muestras de composición distinta recocidas a densidades de corriente capaces de cristalizar en exceso (como las que se presentan en esta sección). En este caso no se puede distinguir porque el sistema de medida no tiene resolución temporal suficiente (0,6 segundos entre cada punto) como para ver las rápidas reorganizaciones que tienen lugar.

4.3.1.2.- Elongación de saturación tras el recocido

En la Figura 4.4 se representa la elongación de las muestras considerando que las partes que se encuentran en los electrodos (se quedan por tanto a temperatura ambiente) se mantienen en estado amorfo. La elongación de cada muestra, $\Delta x/L_T$, donde L_T es la longitud de la muestra, medida con el sistema de medida de elongación descrito en la sección (2.7) vendrá dada por:

$$\frac{\Delta x}{L_T} = \frac{\lambda_{am} L_{am} + \lambda_{rec} L_{rec}}{L_T} \quad (4.2)$$

donde λ_{am} es la elongación de la fase amorfa de Vitroperm[®], L_{am} es la longitud de material amorfo bajo el efecto de los electrodos durante el recocido, λ_{rec} es la elongación del material recocido (que no se ve afectado por los electrodos) y L_{rec} es la longitud del material que se ha recocido. Suponiendo que aproximadamente un 15 % de la muestra no se recuece por efecto de los electrodos, se puede estimar el valor de la

elongación de la parte de la muestra que sí se ha recocido a una temperatura homogénea. λ_{rec} es el valor que se representa en la Figura 4.4.

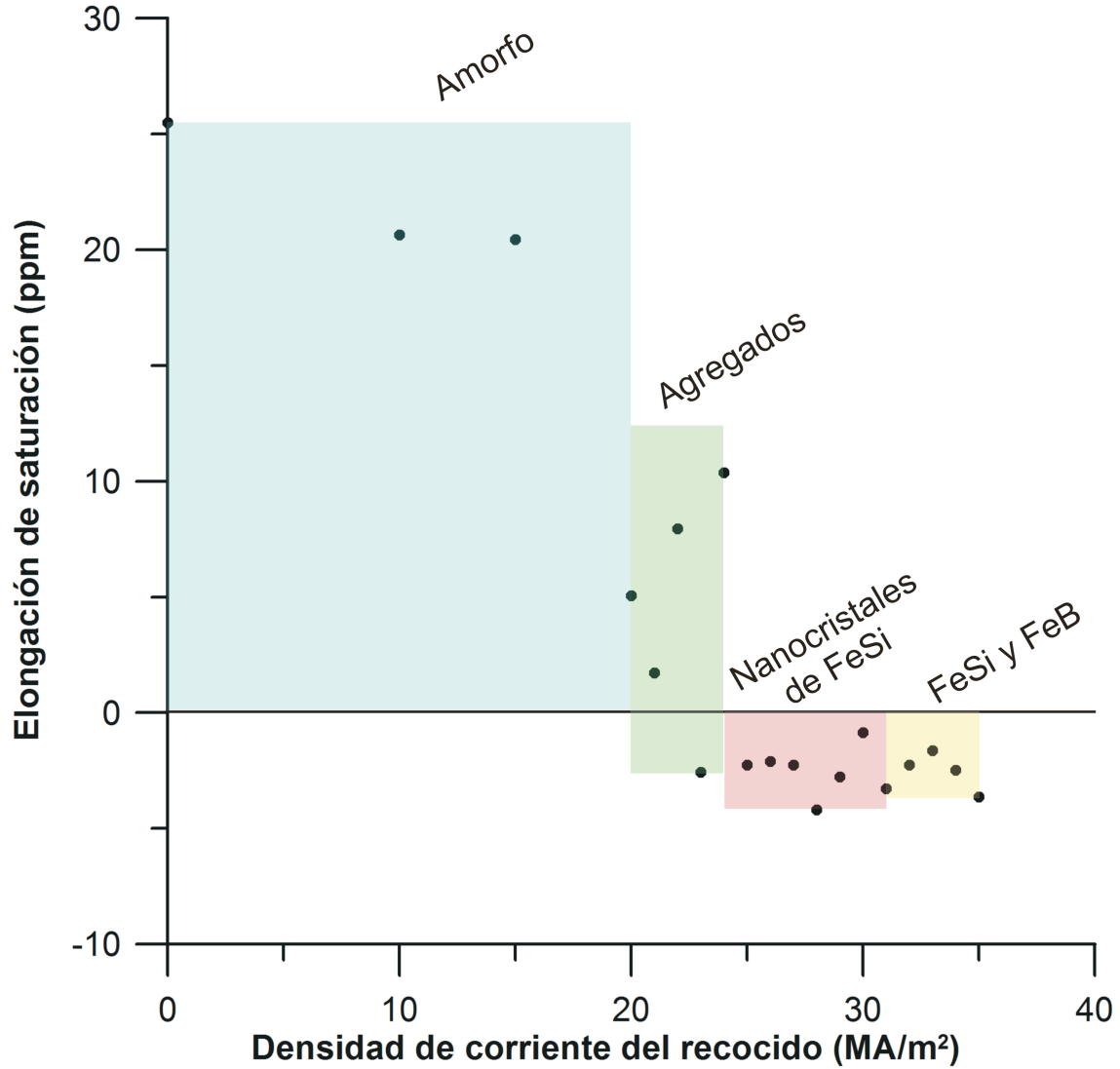


Figura 4.4: Variación de la elongación en función de la densidad de corriente aplicada. El sombreado indica la existencia de una determinada fase.

4.3.1.3.- Imanación a 20 kOe en función de la temperatura

Como se observa en la Figura 4.5, la temperatura de Curie de la fase amorfa es 322 °C. Posteriormente, a partir de 470 °C, comienza la creación de nanocristales de FeSi. Esto se traduce en un aumento de la imanación de saturación debido a que la temperatura de Curie de estos nanocristales es de unos 630 °C. El máximo valor de la

imaneación a 20 kOe debida al FeSi se da a 550 °C. Casi inmediatamente después de la desaparición de la contribución del FeSi se alcanza la temperatura de creación de FeB cuya temperatura de Curie es de unos 741 °C. Esto se traduce en un pequeño máximo relativo de la imaneación de saturación a unos 690 °C.

El comportamiento de la imaneación espontánea, M_s (que se va a considerar igual a la imaneación de saturación) de cada una de las fases que aparecen al calentar el Vitroperm® con la temperatura se ajusta bastante bien a la primera aproximación del modelo de Bethe [9]:

$$M_s = \alpha \cdot (T_C - T)^\beta \quad (4.3)$$

donde α es una constante de proporcionalidad, T_C es la temperatura de Curie del material, T es la temperatura a la que se encuentra el material y β es el llamado índice crítico que en el caso del hierro tiene un valor aproximado de 1/3.

El ajuste se realiza elevando al cubo la imaneación de saturación y representándola frente a la temperatura:

$$M_s^3 = \alpha^3 \cdot T_C - \alpha^3 \cdot T \quad (4.4)$$

De esta forma se obtienen unos valores que se pueden ajustar por mínimos cuadrados a una línea recta. La pendiente será igual a la constante α^3 y el término independiente a $\alpha^3 T_C$, de donde se obtiene la temperatura de Curie.

En la tabla 4.1 se indican las temperaturas de Curie de cada fase calculadas tras el tratamiento de recocido (el coeficiente de correlación nunca fue menor de 0.993).

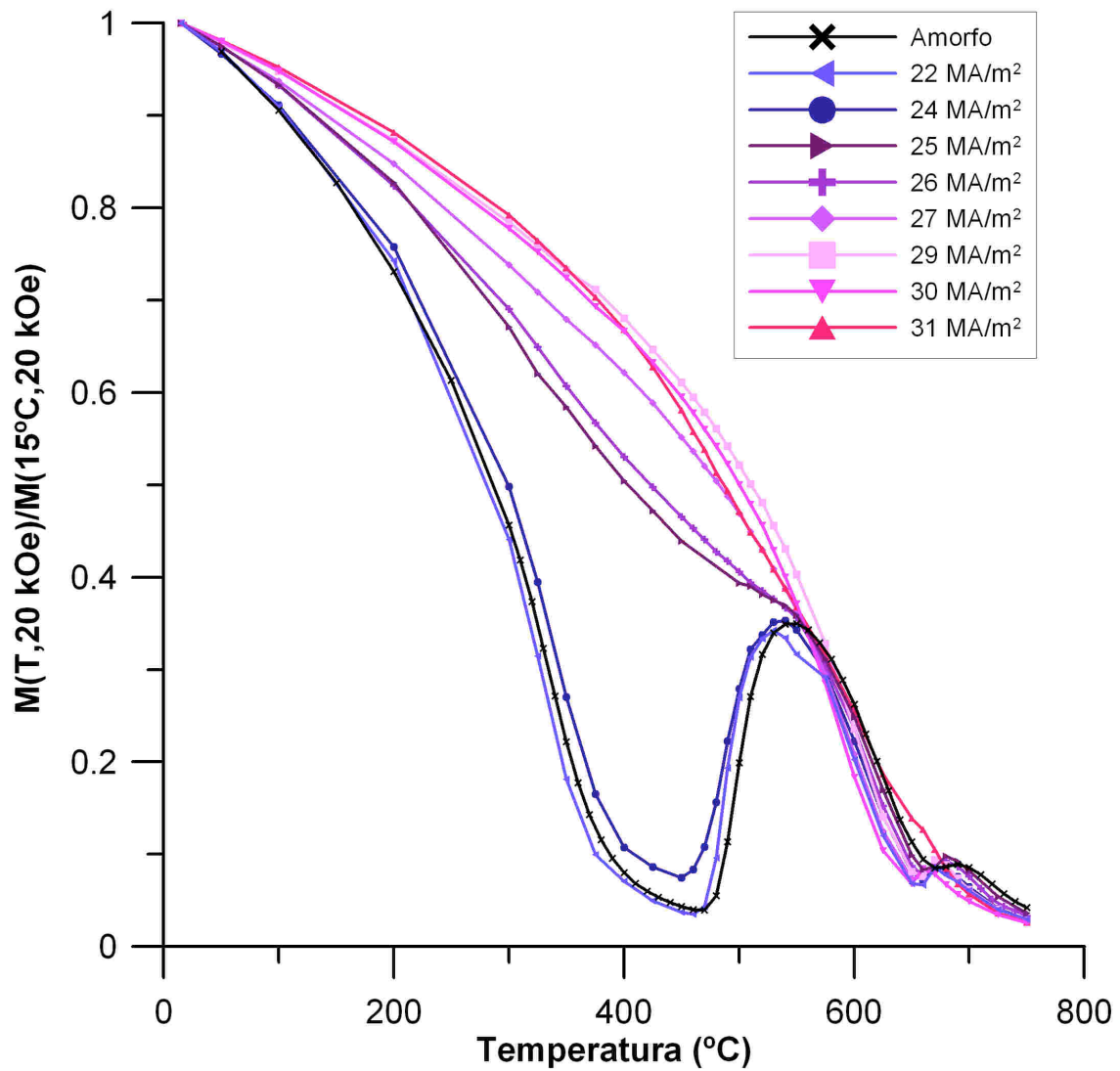


Figura 4.5: Imanación a 20 kOe normalizada a 15 °C en función de la temperatura de las muestras recocidas más interesantes o características. También se representa la imanación de saturación de la fase amorfa.

Muestra	T _C amorfo (°C)	T _C FeSi (°C)	T _C FeB (°C)
Amorfo	323	633	741
22 MA/m ²	326	627	715
24 MA/m ²	342	621	716
25 MA/m ²	424	631	733
26 MA/m ²	441	608	724
27 MA/m ²	497	579	Sin datos
29 MA/m ²	566	586	710
30 MA/m ²	No se distingue	569	702
31 MA/m ²	557	590	688

Tabla 4.1: Temperatura de Curie de cada una de las fases presentes.

En la Figura 4.5 se muestra la imanación a 20 kOe normalizada (sobre la imanación de saturación a 15 °C) de varias muestras recocidas en función de la temperatura. La muestra amorfa presenta el perfil típico de la imanación de saturación con la temperatura del Vitroperm[®].

Según se ve en la Tabla 4.1, la temperatura de Curie de la fase amorfa aumenta considerablemente según se aumente la densidad de corriente del recocido. Esto se debe a la composición química y a la longitud de penetración del canje de los cristales que aparecen durante el recocido [10]. La distancia media de material amorfo que separa los nanocristales viene dada por la ecuación:

$$T_C^{am} - T_C^{am*} = \frac{2L}{\Lambda} (T_C^{crystal} - T_C^{am*}) \quad (4.5)$$

donde T_C^{am} es la temperatura de Curie del material amorfo, T_C^{am*} es la temperatura de Curie de la fase amorfa residual con la composición química correspondiente (empobrecida en Fe y Si), $T_C^{crystal}$ es la temperatura de Curie de los nanocristales, L es la longitud de canje y Λ es la distancia de material amorfo que separa a los nanocristales.

4.3.1.4.- Propiedades obtenidas a partir de los ciclos de histéresis

A partir de los ciclos de histéresis medidos (en las secciones siguientes se representarán separados según el estado de cristalización de las muestras) se obtuvieron las propiedades magnéticas representadas en la Figura 4.6. El estado cristalino de la muestra se representa separando en zonas de colores para diferenciar cada caso estudiado en la discusión en la sección (4.3.2).

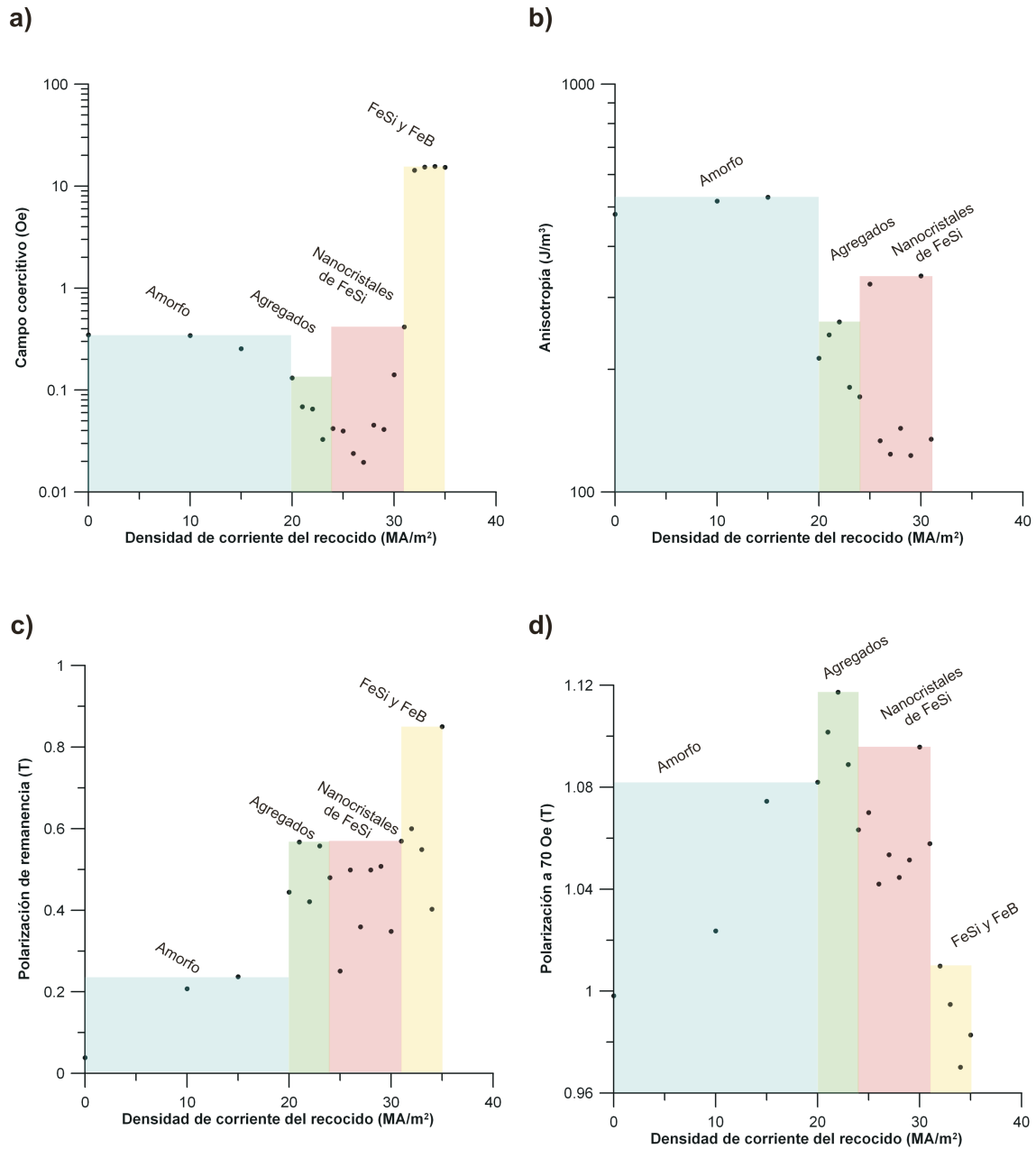


Figura 4.6: Gráficos de a) campo coercitivo, b) anisotropía c) polarización de remanencia y d) polarización a 70 Oe en función de la densidad de corriente aplicada. Los colores sólo delimitan las fases originadas en el proceso.

La anisotropía se calculó en las muestras amorfas y nanocristalinas, en las que se puede considerar que la curva de primera imanación es muy parecida a la imanación de la muestra en el primer cuadrante. De esta forma se obtiene la anisotropía calculando el área encerrada por la imanación de saturación, el eje de ordenadas y la curva de imanación en el primer cuadrante.

En cada ciclo se supuso que el factor desimanador, N_d , se puede aproximar para muestras muy blandas (de 0-31 MA/m²) a:

$$N_d \approx 1/\chi_m \quad (4.6)$$

donde χ_m es la susceptibilidad magnética del material.

4.3.2.- Discusión de los resultados

No se discutirán los resultados de las muestras recocidas a densidades menores de 20 MA/m². La razón es que no hay grandes cambios en ninguna de las propiedades magnéticas salvo el campo coercitivo debido a relajaciones de la matriz amorfa y a que no hay cambios estructurales. De 20 a 24 MA/m² el material continúa siendo amorfo pero hay reordenamientos a nivel atómico. De 25 a 30 MA/m² ocurre la nanocrystalización de FeSi, y las propiedades magnéticas son muy blandas. A densidades de corriente superiores los nanocrystalales de FeSi aumentan su tamaño y aparecen cristales de FeB dando lugar a muestras duras.

4.3.2.1.- Recocidos de 20 a 24 MA/m²

Cambio de resistencia

La Figura 4.3 muestra el cambio de la resistencia durante el tratamiento. El máximo que aparece se debe a una reacción de carácter exotérmico. Según [3-7] este máximo proviene de una reorganización atómica (creación de pequeños agregados). Ya se ha mencionado que el valor de la resistencia una vez alcanzado el equilibrio (pasados 60 s) es prácticamente proporcional a la densidad de corriente. Dada esta proporcionalidad se puede suponer que las características cristalinas de la muestra son las mismas que a densidades de corriente inferiores, luego el material sigue siendo básicamente amorfo, a pesar de los pequeños agregados.

Elongación de saturación

La elongación de saturación de las muestras amorfa y recocidas a menos de 20 MA/m² tienen siempre valores superiores a 20 ppm (Figura 4.4). Aunque la tendencia es de disminución se puede afirmar que la fase predominante es amorfa (elongación de saturación de 25,5 ppm [11]). A 20 MA/m² se produce una abrupta disminución de la elongación de saturación.

Al reducirse la anisotropía por la relajación (y ordenamientos atómicos), los dominios tienden a orientarse en su mayoría en el eje longitudinal de la muestra. Esta orientación implica que, aunque la imanación total de la muestra sea nula bajo un campo nulo, los dominios se encuentren en imanación de saturación orientada de manera alterna. Al estar en saturación, la muestra se encuentra tensionada por el efecto de la magnetostricción que será la de saturación en cada uno de los dominios. La elongación será por tanto menor, no porque la magnetostricción sea menor, sino porque el estado inicial de la muestra ya está alargado y no puede alargarse más [12].

Teóricamente, suponiendo que los datos de la Tabla 3.1 son aplicables a las muestras de Vitroperm[®], y utilizando la ecuación (3.26), la temperatura de la muestra a 20 MA/m² sería de unos 432 °C. Esta temperatura se encuentra por debajo de la necesaria para iniciar la nanocristalización (unos 470 °C según se ha visto en 4.3.1.3) de FeSi. A mayores densidades de corriente la temperatura que alcanza es cercana a la necesaria para la nanocristalización. Por eso, sin conocer las siguientes medidas podría decirse que nos encontramos en el inicio de la nanocristalización.

Imanación a 20 kOe en función de la temperatura

La imanación a 20 kOe de la muestra recocida a 22 MA/m² (Figura 4.5) indica que su fase amorfa tiene prácticamente la misma composición que la muestra completamente amorfa.

A 480 °C la muestra originalmente amorfa presenta una imanación normalizada de 0,055 mientras que la muestra recocida a 22 MA/m² presenta un valor de 0,097. Este aumento de la contribución procedente del crecimiento de nanocristales puede deberse

a que en la muestra recocida a 22 MA/m^2 haya agregados. Estos agregados actúan como núcleos de acreción que aumentan la cantidad de nanocristales originados a las temperaturas 480-530 °C.

La muestra recocida a 24 MA/m^2 deja de ser completamente amorfa. Muy probablemente se hayan producido agregados y muy pocos nanocristales de FeSi (muy separados) que cambian la composición de la matriz amorfa o cuyo campo de canje aumente su temperatura de Curie. Además el mínimo a 450 °C tiene un valor claramente superior al de la muestra recocida a 22 MA/m^2 y al de la muestra amorfa. Esto es debido a que hay una pequeña contribución a la imanación de saturación de nanocristales de FeSi.

Ciclos de histéresis en función de la temperatura

Los agregados de Fe o FeSi no aparecen únicamente en los recocidos por efecto Joule. También se han encontrado en recocidos en horno a temperaturas cercanas al inicio de la nanocrystalización [13,14]. En estos artículos los autores parecen decantarse más por que los agregados sean de Fe, dado que los núcleos de Cu sirven como núcleos de acreción de Fe y la difusión de Si no ocurre a tamaños de grano inferiores a 10 nm.

En [13] se midió la imanación de saturación de muestras amorfas y en el inicio de la nanocrystalización, notándose un aumento que se puede deber a la aparición de agregados de Fe. En los materiales ya nanocrystalizados ocurre una disminución de la imanación de saturación que se puede achacar a la difusión de Si en los nanocristales de Fe aunque también podría ser debido al enriquecimiento en Nb de la matriz amorfa.

En [14] se demuestra además que es posible originar nanocristales de Fe realizando crecimientos muy rápidos a temperaturas cercanas a la óptima de nanocrystalización demostrando que muy probablemente los agregados sean de Fe.

La existencia de los agregados se puede también demostrar por medio de medidas de imanación en función de la temperatura de una muestra amorfa de dimensiones $1 \times 3 \times 0,021 \text{ mm}^3$. En la Figura 4.7 se representan los ciclos de histéresis para distintas temperaturas (300 a 450 °C a intervalos de 25 °C). Cada ciclo fue tomado

tras 15 minutos de espera para que todos los procesos químico-físicos terminaran antes de medir el ciclo de histéresis.

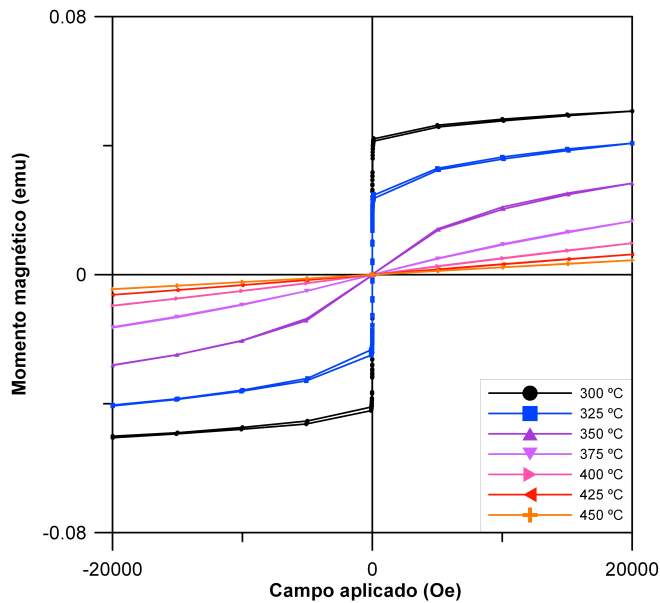


Figura 4.7: histéresis de una muestra amorfa a diferentes temperaturas cercanas a la de Curie.

A temperaturas inferiores a 375 °C el material muestra un ferromagnetismo claro. En la Tabla 4.1 la temperatura de Curie de la fase amorfa es mucho menor. Si se observa la Figura 4.7, la temperatura 375 °C corresponde con una región cuya imanación de saturación aún no es nula, pero tampoco se puede ajustar al modelo de Bethe considerando que se trata de la fase amorfa. Esto se puede deber al crecimiento de agregados

de Fe o FeSi a esa temperatura. A partir de 375 °C no se puede decir que la muestra alcance la saturación. Por lo tanto se puede pensar que el material empieza a presentar un comportamiento paramagnético.

La imanación, M , de un material paramagnético a campos bajos tiene la forma:

$$M = \mu_0 \frac{N \cdot m^2}{3VkT} H \quad (4.7)$$

donde N es el número de átomos magnéticos, V es el volumen de la muestra, m es su momento magnético, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura. De (4.7) se deduce que:

$$M = C \left(\frac{H}{T} \right); \quad \text{donde} \quad C = \mu_0 \frac{N \cdot m^2}{3Vk} \quad (4.8)$$

Dado que todos los términos que definen C son constantes, la representación de M frente a H/T debería de ser invariable con la temperatura si nos encontramos en un

estado paramagnético. La representación de $M \cdot V$ frente a H/T (Figura 4.8) muestra que a 375 °C el material podría tener un cierto carácter ferromagnético, pero a partir de 400 °C hay una relación bastante lineal. Sin embargo el valor de la pendiente cambia con la temperatura. Esto indica que el material a esta temperatura no es paramagnético.

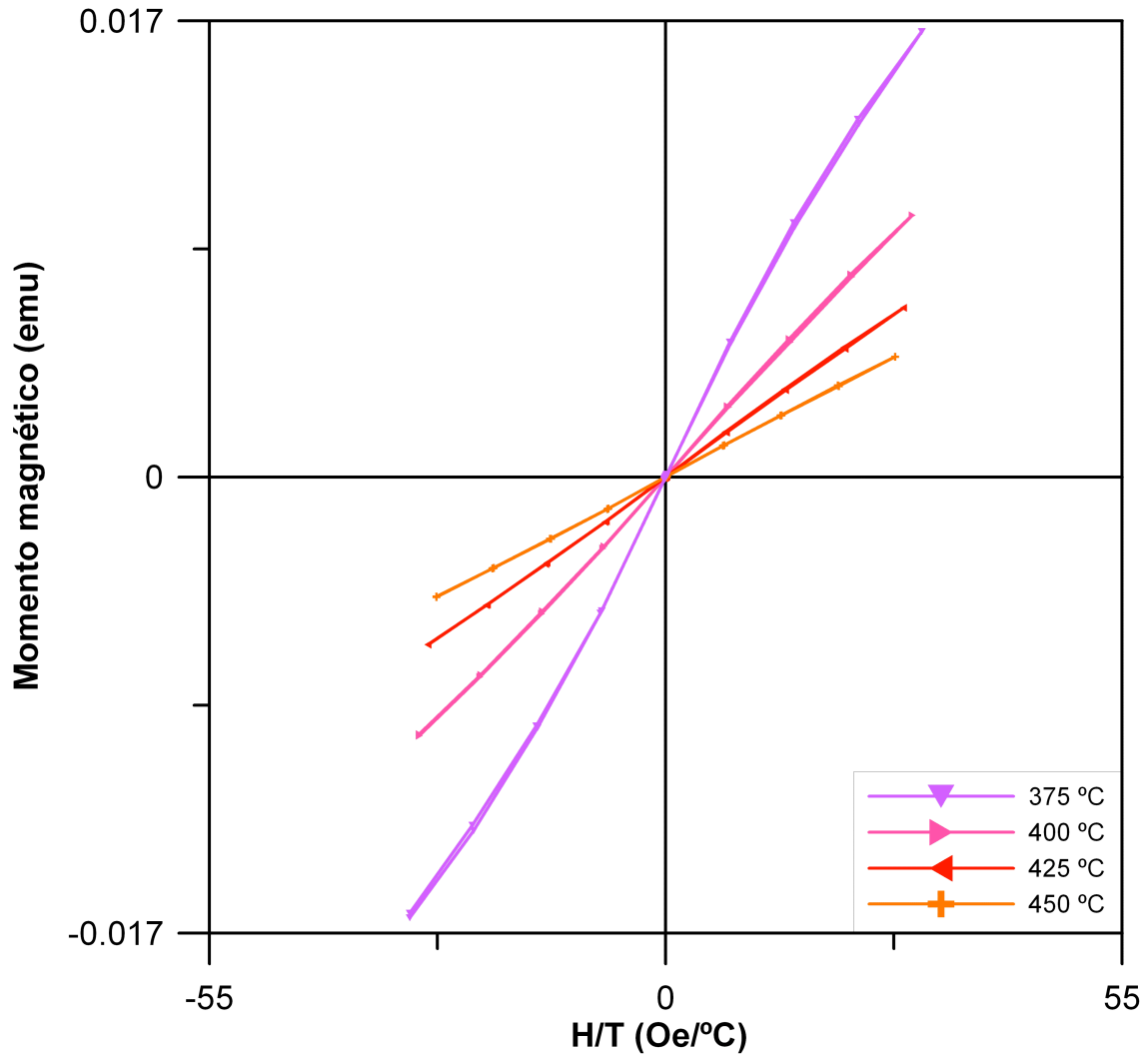


Figura 4.8: Momento magnético total en función de H/T a temperaturas de 375 a 450 °C.

Si la imanación de un material presenta una relación lineal con H/T y no es paramagnético entonces sólo puede ser superparamagnético. El superparamagnetismo ocurre cuando partículas de material ferromagnético se encuentran en una matriz no magnética que los separa distancias superiores a la longitud de canje del material magnético. Los materiales superparamagnéticos tienen una fórmula de la imanación a campos magnéticos bajos muy parecida a (4.7):

$$M = \mu_0 \frac{N_{part} \cdot m_{part}^2}{3V_T kT} H \quad (4.9)$$

donde N_{part} es el número de partículas ferromagnéticas con momento magnético total m_{part} y V_T es el volumen de la muestra.

El comportamiento superparamagnético sólo se puede explicar por la existencia de agregados ferromagnéticos en una matriz amorfa paramagnética. Los agregados al ser de Fe o de FeSi pueden tener una temperatura de Curie más elevada a la del estado amorfo y su imanación de saturación disminuye con la temperatura según la ley de Bethe:

$$\frac{m_{part}}{V_{part}} = \alpha \cdot (T_C - T)^\beta \quad (4.10)$$

donde V_{part} es el volumen de la partícula. El número de agregados orientados aumentará con la temperatura. El volumen de los agregados es constante o aumenta ligeramente. Sin embargo la temperatura puede hacer que una parte del agregado pase a ser paramagnética (en lugar de un campo de penetración de canje, sería un campo de penetración de paramagnetismo). Es decir, que los espines circundantes orientados aleatoriamente afecten a los espines orientados por canje haciendo que el volumen efectivo de la partícula ferromagnética se vea disminuido.

La pendiente, C_{super} , de las rectas de la Figura 4.8 considerando las dependencias descritas con la temperatura tendrá la función:

$$C_{super}(T) = \frac{N_{part}(T) \cdot V_{part}^2 \cdot (\alpha(T_C - T)^\beta)^2}{3kV_T} \quad (4.11)$$

donde α es una constante, β es el índice crítico correspondiente a los agregados de Fe o FeSi, y T_C es la temperatura de Curie de los agregados. Según se ve en la Figura 4.8 la pendiente C_{super} disminuye al aumentar la temperatura con lo que su derivada será negativa:

$$\frac{dC_{super}}{dT} = \frac{\alpha^2}{3kV_T} \left[\frac{dN_{part}}{dT} (V_{part} (T_C - T)^\beta)^2 + 2N_{part} V_{part} (T_C - T)^{2\beta} \left(\frac{dV_{part}}{dT} - \beta V_{part} (T_C - T)^{-1} \right) \right] < 0 \quad (4.12)$$

Como para que haya superparamagnetismo es necesario que la temperatura sea inferior a la de Curie de las partículas ferromagnéticas (en este caso agregados), se puede afirmar que la condición necesaria para que C_{super} disminuya con la temperatura es:

$$\frac{2N_{part}\beta V_{part}}{(T_C - T)} > \frac{dN_{part}}{dT} V_{part} + \frac{2N_{part} dV_{part}}{dT} \quad (4.13)$$

La condición (4.13) es de fácil cumplimiento si el volumen y la cantidad de agregados ferromagnéticos aumentan poco con la temperatura, y la temperatura de Curie de éstos está muy cerca de la de medida. Vistos los resultados, la temperatura de Curie de los agregados tiene que ser ligeramente superior a la de la matriz amorfa. Los agregados actúan como “islas ferromagnéticas” cuyo pequeño tamaño hace que los espines orientados se vean muy afectados por la interacción con los espines desorientados térmicamente del medio paramagnético. De ahí que la temperatura de Curie de los agregados no pueda ser tan elevada como correspondería a cristales de Fe o de FeSi. Hay otra razón por la que (4.13) se puede cumplir para rangos de temperatura relativamente amplios: el volumen de la partícula ferromagnética, al ser muy pequeño, se verá considerablemente reducido por los efectos térmicos al aumentar la temperatura con lo que la derivada del volumen con la temperatura es negativa reduciendo el valor del término a la derecha de (4.13).

El superparamagnetismo de la muestra amorfa una vez superada su temperatura de Curie demuestra la existencia de estos agregados atómicos a temperaturas cercanas a la de nanocrystalización de una muestra amorfa. En [15] se demostró el comportamiento superparamagnético induciendo la creación de nanocristales en lugar de agregados. A temperaturas elevadas el ajuste a la ecuación de Langevin era prácticamente perfecto porque los nanocristales son mucho más grandes, más estables y el cambio en el volumen de las islas ferromagnéticas puede ser despreciable frente al volumen de los nanocristales.

Ciclos de histéresis de los recocidos de 10 a 24 MA/m²

En la Figura 4.9 se representan los ciclos de histéresis de cada una de las muestras recocidas de 10 a 24 MA/m². El comportamiento del material es más blando según se aumenta la densidad de corriente. En la gráfica se puede observar que la anisotropía de la muestra disminuye al aumentar la densidad de corriente aplicada durante el recocido. A densidades de corriente entre 10 y 15 MA/m² el campo coercitivo tiende a disminuir y la remanencia aumenta (Figura 4.9). A 20 MA/m² el campo coercitivo y la anisotropía disminuyen de manera abrupta aumentando la remanencia. A 70 Oe la imanación muestra una clara tendencia a aumentar debido a que el material se hace cada vez más blando.

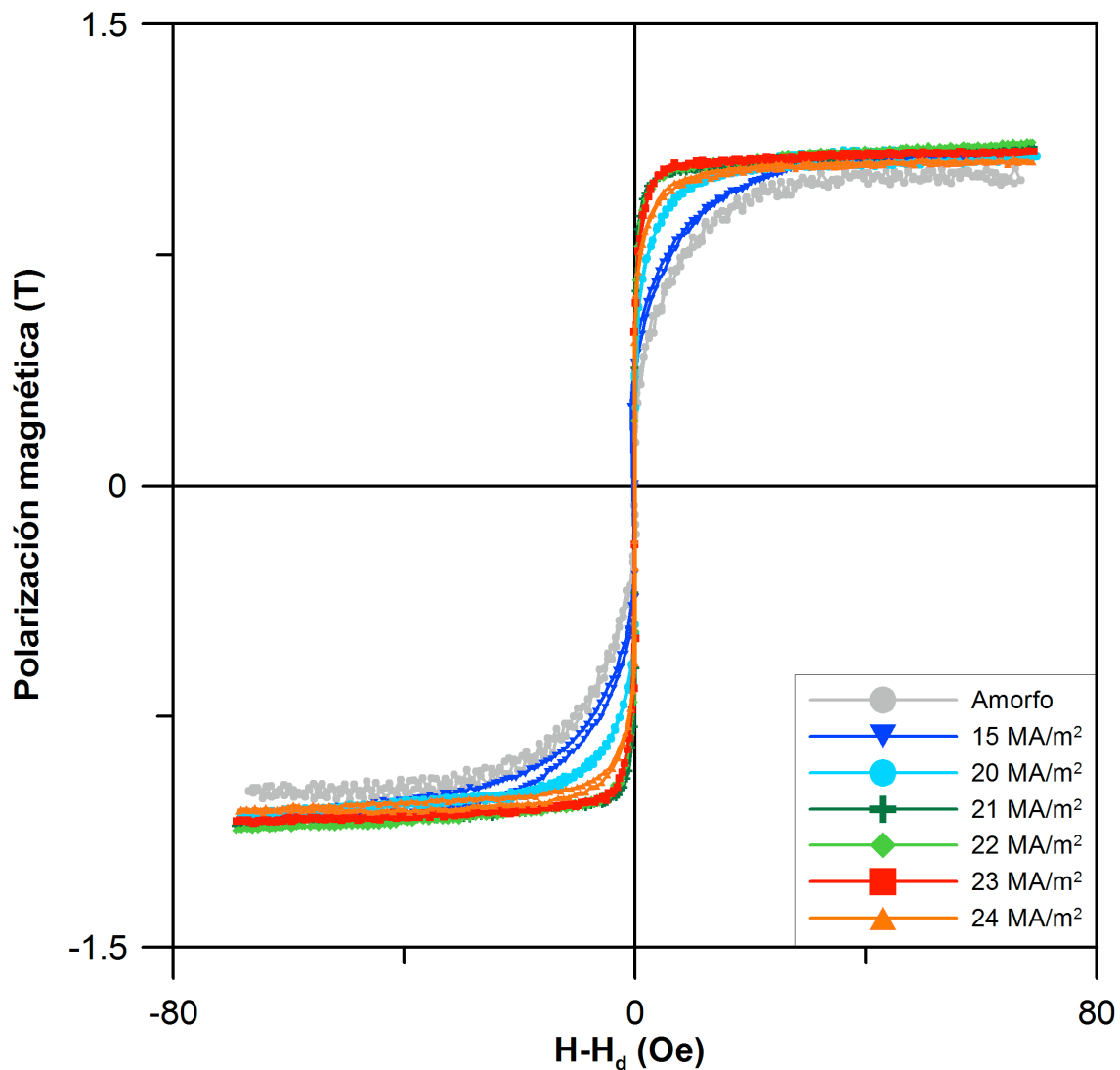


Figura 4.9: Ciclos de histéresis de cada una de las muestras recocidas de 10 a 24 MA/m² (la línea sólo sirve de guía para los ojos). H es el campo aplicado y H_d es el campo desimanador.

Las muestras recocidas a 21, 22 y 23 MA/m² muestran prácticamente la misma anisotropía, que disminuye abruptamente aunque la imanación de saturación aumenta ligeramente. La imanación de remanencia es también bastante constante en estas muestras y su valor se mantiene relativamente alto.

A 24 MA/m² se observa un ligero endurecimiento de la muestra. Parece que el efecto de los supuestos cristales de FeSi que ya existen en muy pequeña proporción es una ligera anisotropía perpendicular al eje de la muestra. Este endurecimiento se debe a que el modelo de anisotropía aleatoria indica que las propiedades magnéticamente más blandas se dan para distancias entre los nanocristales inferiores a la longitud de penetración de canje. Si los nanocristales son poco numerosos, la distancia entre los nanocristales puede ser superior a la longitud de canje no habiendo una anisotropía aleatoria sino determinada por las distintas anisotropías de los nanocristales.

4.3.2.2.- Recocidos de 25 a 30 MA/m²

Cambio de resistencia

En estas densidades de corriente aparece un segundo máximo durante el tratamiento (Figura 4.3). Este máximo supone una reacción más exotérmica que la anterior. Además la resistencia pasados 60 s deja de ser proporcional a la densidad de corriente aplicada. Basándonos en los resultados anteriores (sección 4.2) y en estos resultados se puede afirmar con total seguridad que el material presenta nanocristales de FeSi y que el segundo máximo es el que corresponde a la reacción de nucleación de FeSi.

Elongación de saturación

En la Figura 4.4 aparece la elongación de saturación de las muestras. A densidades de corriente inferiores se veía que la tendencia de la elongación es de disminuir según aumenta la densidad de corriente. A 25 MA/m² todavía presenta una elongación de 6,3 ppm para luego disminuir a incluso valores negativos, todos ellos cercanos a cero. Esta disminución coincide con los resultados presentados en [16]. La

razón de esta disminución es que la elongación de los cristales de FeSi es negativa y la de la matriz amorfa es positiva y no se debe a la orientación de los dominios porque, como se verá abajo, la muestra es nanocristalina, no presenta una estructura amorfa que implique una elevada magnetostricción.

Imanación a 20 kOe en función de la temperatura

En la Figura 4.5 se observa que la muestra recocida a 25 MA/m^2 ya es muy nanocristalina. La temperatura de Curie de la fase amorfa (aún abundante en la muestra) es distinguible por una bajada en la pendiente. Por medio del ajuste a una curva que según la ley de Bethe (4.4) se obtiene la temperatura de Curie de la fase amorfa que aumenta considerablemente debido al cambio de su composición química y a la penetración del campo de canje de los nanocristales.

La muestra recocida a 26 MA/m^2 muestra que la contribución de la fase nanocristalina a la imanación aumenta. Sin embargo, apenas hay cambios en la temperatura de Curie de la fase amorfa indicando que su composición química no ha cambiado apenas.

El aumento más grande del cambio de resistencia (27 MA/m^2 en la Figura 4.3) corresponde con la desaparición de la temperatura de Curie de la fase amorfa en la Figura 4.5. Sin embargo sí que es posible distinguirla al hacer el ajuste a la ecuación (4.3). La temperatura de Curie de la fase amorfa vuelve a cambiar mucho indicando un gran cambio en la composición química de la fase amorfa y una disminución de la distancia entre nanocristales.

A densidades superiores sólo se distingue cada vez menos la temperatura de Curie de la fase amorfa no indicando grandes cambios en la estructura. Si acaso un crecimiento progresivo del tamaño de los nanocristales de FeSi que sería el origen del aumento de la temperatura de Curie de la fase amorfa.

Ciclos de histéresis de los recocidos de 25 a 30 MA/m²

En la Figura 4.10 se representan los ciclos de histéresis de las muestras nanocristalinas (recocidas a densidades de corriente de 25 a 30 MA/m²) y como información comparativa se incluyen los ciclos de una muestra amorfa de idénticas dimensiones y la muestra recocida a 24 MA/m².

Al aumentar la densidad de corriente entre 25 y 29 MA/m², la anisotropía inducida disminuye volviendo a acercar los ciclos de histéresis al eje de ordenadas. A 30 MA/m² el ciclo vuelve a tumbarse. Esto se debe a que los nanocristales ya son muy grandes y la longitud de canje puede empezar a ser menor que el tamaño medio de los nanocristales. De esta forma puede haber una anisotropía neta relativamente grande, no habiendo una anisotropía aleatoria [17].

El campo coercitivo de las muestras recocidas de 25 a 29 MA/m² (Figura 4.6a) se encuentra en el límite de resolución del sistema de medida utilizado. Se observa una tendencia descendente en el recocido a 27 MA/m². A partir de entonces el campo coercitivo aumenta ligeramente hasta alcanzar un claro aumento tras el recocido a 30 MA/m². Se puede deducir que a partir de 28 MA/m² los nanocristales empiezan a agrandarse haciendo que la longitud de canje sea más pequeña que el diámetro medio de los nanocristales.

La polarización de remanencia, en la Figura 4.6c, apenas cambia con respecto a la fase rica en agregados. Como ya se explicó antes, esto es debido a que la permeabilidad magnética es tan elevada que no se puede distinguir de la permeabilidad aparente debida a la forma de la muestra.

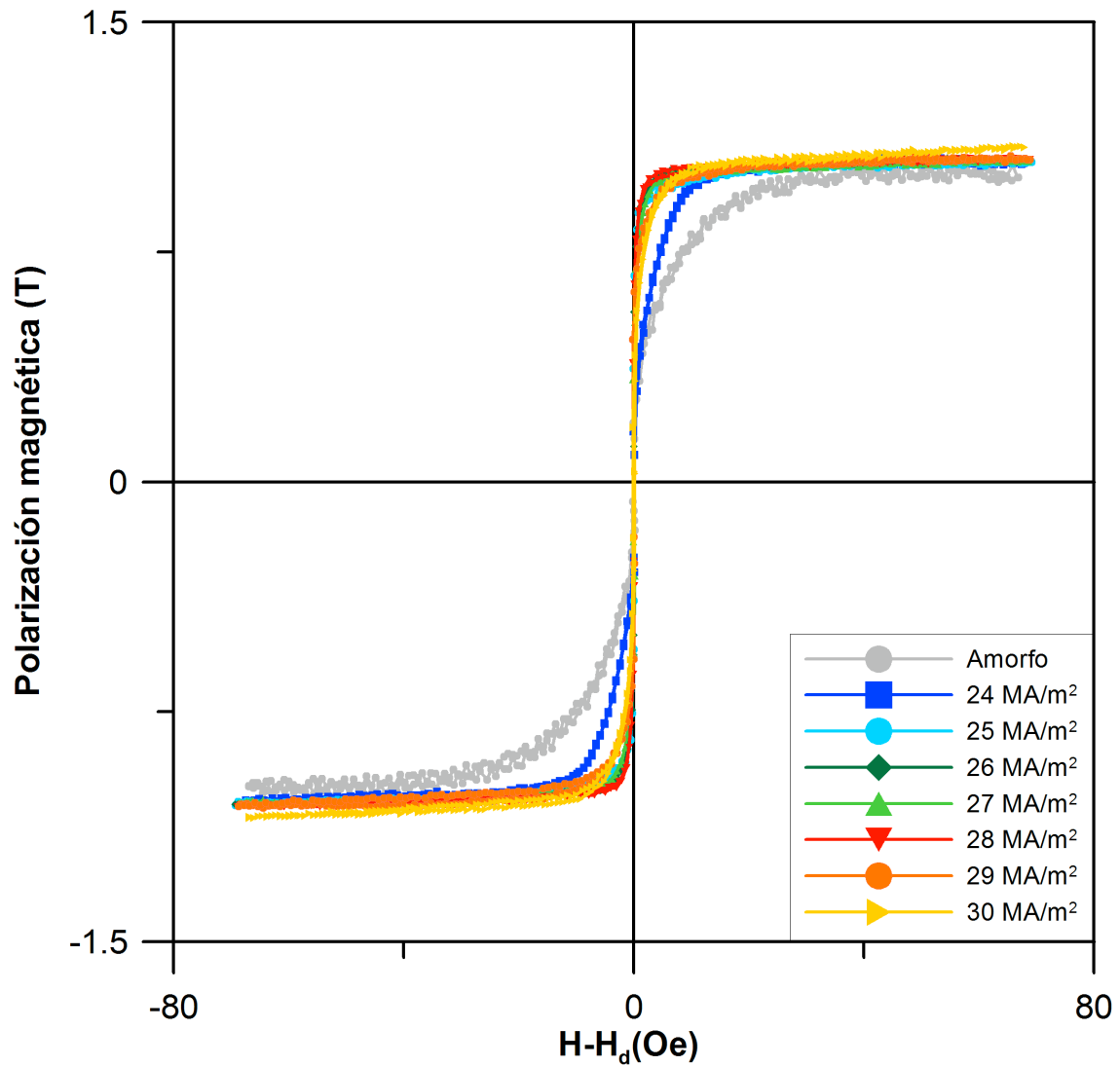


Figura 4.10: Ciclos de histéresis de las muestras nanocristalinas (25-30 MA/m²) comparados con una muestra amorfa y una con nanocristalización incipiente (24 MA/m²). H es el campo aplicado y H_d es el campo desimanador.

En la Figura 4.6d, la polarización magnética a 70 Oe de las muestras nanocristalinas disminuye con respecto a la imanación de las muestras con agregados. Esto puede tener dos explicaciones:

- a) Los agregados son de Fe puro. Al aumentar su tamaño hasta alcanzar el diámetro de un nanocrystal empiezan a enriquecerse en Si. El enriquecimiento en Si disminuye la imanación espontánea de los nanocristales dando lugar a una reducción de la imanación neta de la muestra.

- b) Los agregados son de FeSi. La matriz amorfa pierde Fe y Si. Esto implica que los demás elementos aumentan su proporción. En particular un efecto del Nb en concentraciones elevadas es el de disminuir la imanación de la matriz amorfa [18].

4.3.2.3.- Recocidos de 31 a 35 MA/m²

Cambio de resistencia

A estas densidades de corriente no hay apenas cambios en la variación de la resistencia. No parece que el crecimiento de los cristales de FeSi o la aparición de los cristales de FeB (ya existentes, como se verá en las temperaturas de Curie de las fases que componen a estas muestras) dé lugar a una reacción exotérmica notable en el cambio de resistencia.

Elongación de saturación de los recocidos de 31 a 35 MA/m²

La elongación de saturación de todos estos recocidos es ligeramente negativa y apenas muestra cambios con respecto a la elongación de las muestras nanocristalinas recocidas a 26-30 MA/m². Esto se debe a que los cristales de FeSi son ya muy grandes y probablemente aparecen cristales de FeB que disminuyen la cantidad de material amorfo que hay en la muestra.

Imanación a 20 kOe en función de la temperatura

La muestra recocida a 31 MA/m² ya presenta la contribución de cristales de FeB porque no aparece su crecimiento como un pequeño máximo relativo a unos 690 °C (Figura 4.11). Se aprecia la caída de la contribución amorfa cuya temperatura de Curie es de 577 °C. A densidades de corriente ligeramente menores la contribución de la matriz amorfa ya era prácticamente indistinguible. La contribución de los nanocristales de FeSi es menor que en casos anteriores y la contribución debida a los cristales de FeB es claramente superior además de que su temperatura de Curie disminuye.

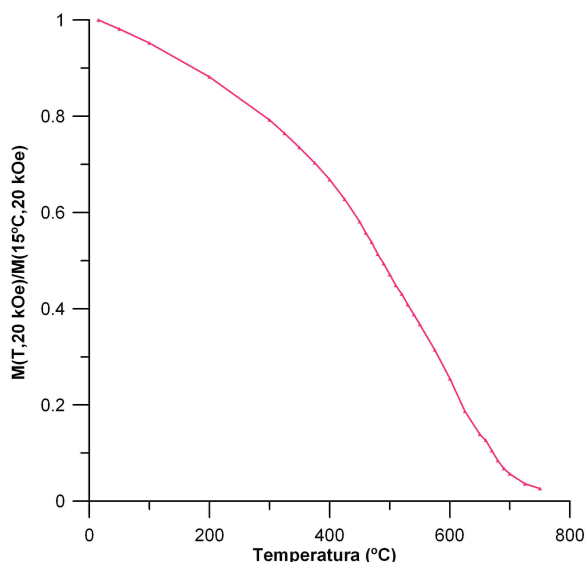


Figura 4.11: Imanación a 20 kOe de la muestra recocida a 31 MA/m².

La hipótesis más plausible es que los cristales de FeSi sean menos numerosos en este caso que en los anteriores. La temperatura alcanzada es tan elevada que los agregados originados sirven de centros de nucleación de FeSi y muy probablemente de FeB. De este modo ambos procesos (creación de FeSi y FeB) ocurren prácticamente de manera simultánea disminuyéndose así la cantidad de FeSi. Esta hipótesis explica

también que en la gráfica de cambio de resistencia (Figura 4.3) el crecimiento de los cristales de FeB no se note.

Ciclos de histéresis de los recocidos de 31 a 35 MA/m²

Los ciclos de histéresis de las muestras recocidas se representan en la Figura 4.12. En ellos se observa el claro endurecimiento magnético progresivo. El campo coercitivo pasa de 340 mOe tras recocer a 31 MA/m² a 14,3 Oe tras recocer a 32 MA/m² (véase Figura 4.6a). Esto implica un endurecimiento muy brusco de la muestra aunque se observa un cierto constreñimiento. El constreñimiento proviene de una diferencia de temperatura en el perfil de la muestra debido al intercambio de calor capaz de crear un gradiente de cristalización (véase capítulo 3). Suponiendo una convección libre pura no se esperaría este constreñimiento, sin embargo, dado que el volumen de la cámara de recocidos es limitado la convección da lugar a un flujo circular de Ar que puede enfriar los laterales más de lo previsto.

La polarización magnética de remanencia de la muestra recocida a 35 MA/m² aumenta considerablemente con respecto a todos los recocidos anteriores y la fase amorfa (estando en torno a 0,8 T). La permeabilidad ha disminuido tanto que ya el efecto de la forma de la muestra es despreciable. La disminución de la permeabilidad tiene las mismas razones que el aumento del campo coercitivo. Los cristales son

mayores que la longitud de canje y por lo tanto deja de haber paredes de dominio para aparecer regiones monodominio.

El tamaño de los granos hace que sea aplicable el modelo de Stoner-Wohlfart [19]. En este modelo se supone que el proceso de imanación de cada uno de los granos que conforman el material es por rotación y la suma de la imanación de todos los granos da lugar al ciclo de histéresis del material. El campo coercitivo, susceptibilidad y remanencia dependerán de la anisotropía de forma de los granos que lo componen. En un material formado por granos distribuidos aleatoriamente con una fuerte anisotropía de forma en un único eje la imanación de remanencia es de la mitad del valor de su imanación de saturación.

Para estas muestras no se han encontrado referencias que indiquen una forma de crecimiento preferente de los granos de FeB y FeSi que las conforman. Según se observa en la Figura 3.18 tampoco parece que los cristales tengan alguna forma preferente (como aproximación, a efectos de anisotropía, se puede considerar que son esféricos). Por esta razón, en el caso de estas muestras, la anisotropía de los granos no vendrá dada por su forma sino por la anisotropía magnetocristalina de los cristales de FeSi y de FeB. En este caso la polarización de remanencia es de aproximadamente 0,8 T. El valor de la imanación de saturación puede ser como máximo de 1,2 T. Este valor tan elevado de la remanencia indica una cierta orientación preferente de los ejes de anisotropía magnetocristalina de los granos en el sentido del campo magnético aplicado.

La polarización a 70 Oe disminuye con respecto a los recocidos a menores densidades de corriente porque el material necesita un campo aplicado superior para alcanzar la saturación. Además la saturación de esta fase es menor que la de los materiales nanocristalinos o amorfos.

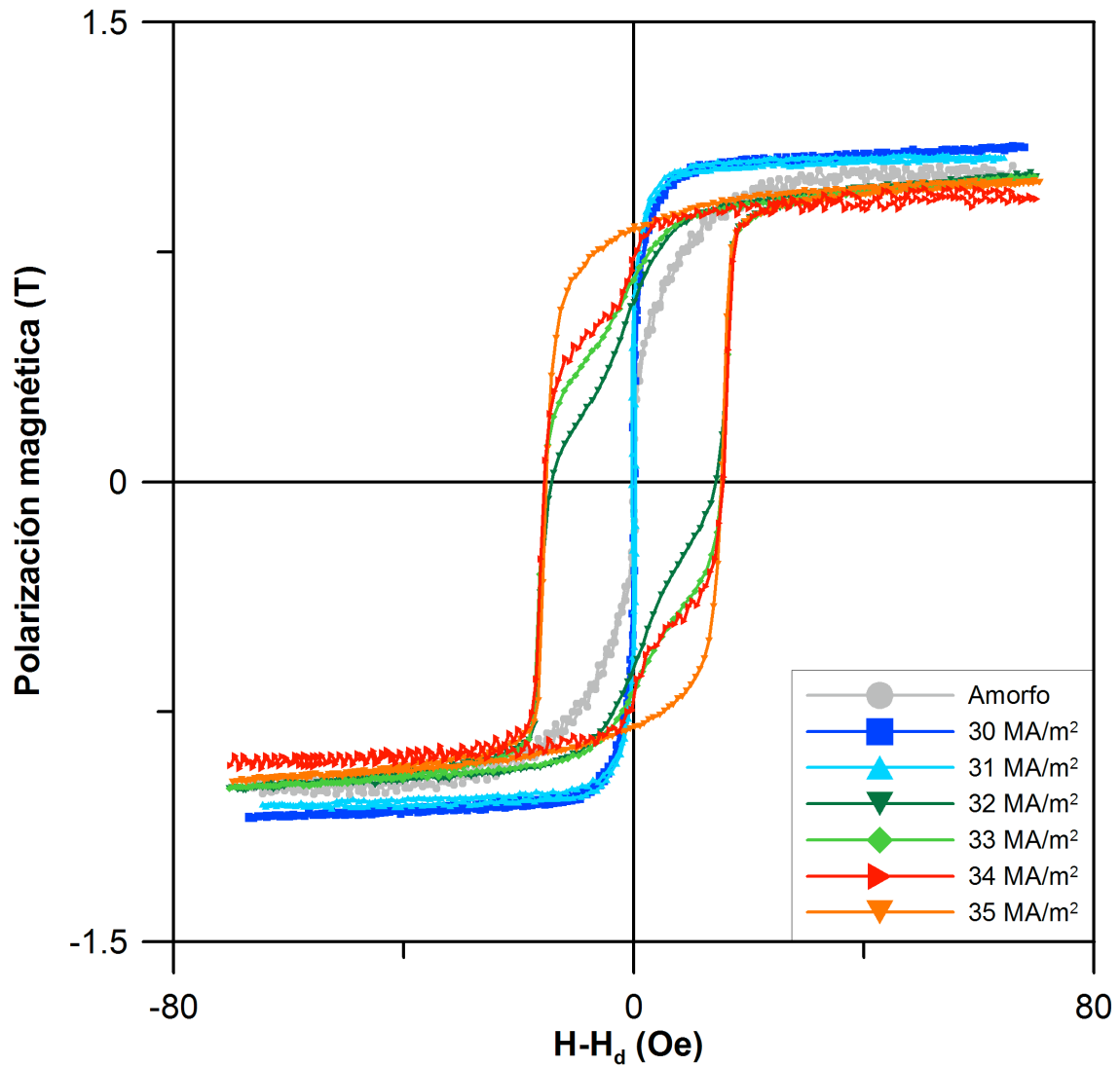


Figura 4.12: Ciclos de histéresis de las muestras recocidas a densidades de corriente de 31 a 35 MA/m². El ciclo de la muestra amorfa está con fines comparativos. H es el campo aplicado y H_d es el campo desimanador. A partir de 32 MA/m² H_d se considera nulo.

4.4.- CONCLUSIONES:

Los recocidos por efecto Joule de Vitroperm[®] en estado amorfo de dimensiones 100×8,3×0,021 mm³ en atmósfera inerte de Ar a sobrepresiones entre 10 y 80 mbar, no presentan cambios estructurales ni magnéticos, dependientes de la presión, que se puedan distinguir con los métodos utilizados en esta tesis.

Los recocidos por efecto Joule en las condiciones anteriormente descritas para una presión, en particular, de 20 mbar de gas dan lugar a 4 fases muy bien diferenciadas:

1º) Estado amorfo: De 0 a 20 MA/m² el material es todavía amorfo habiendo como mucho relajaciones estructurales. Las propiedades magnéticas son prácticamente las mismas que las del precursor amorfo. La resistencia durante el recocido se caracteriza por ser proporcional a la temperatura alcanzada.

2º) Formación de agregados: De 21 a 25 MA/m² se forman agregados de Fe o de FeSi que dan lugar a una disminución brusca de la elongación (debida a la orientación longitudinal de los dominios), un aumento de la imanación a 70 Oe y a la aparición de un superparamagnetismo a temperaturas ligeramente superiores a la de Curie de la fase amorfa. La resistencia durante el recocido se caracteriza por la aparición de un máximo (debido a una reacción exotérmica de aparición de agregados) que después deja la resistencia a su valor proporcional a la temperatura a la que se encuentra la muestra.

3º) Nanocrystalización de FeSi: De 25 a 31 MA/m². Los agregados aumentan su tamaño hasta alcanzar el tamaño nanocrystalino. El resultado es una elongación y magnetostricción cercanas a cero y un campo coercitivo muy bajo. La resistencia durante el recocido da lugar a dos máximos que acaban uniéndose. El primero se debe a la formación de agregados y el segundo se debe al crecimiento de los nanocrystalales. Tras los máximos la resistencia aumenta más de lo que correspondería a la fase amorfa, indicando una diferente dependencia con la temperatura de la fase nanocrystalina.

4º) Crecimiento de FeSi y aparición de FeB: A partir de 31 MA/m². Los nanocrystalales de FeSi aumentan su tamaño y aparecen cristales de FeB. Ambos tienen el efecto de endurecer el material drásticamente. La elongación se mantiene cercana a cero. La resistencia del material durante el recocido tiene exactamente el mismo comportamiento que la muestras recocidas a 30 MA/m².

Los resultados obtenidos no presentan ninguna diferencia con respecto a las muestras recocidas de manera tradicional, salvo por la rapidez del tratamiento. Es esta

rapidez la que hace suponer que la cinética de cristalización sea distinta en el recocido con corriente de la del recocido tradicional.

Referencias

- [1]- N. S. Mitrovic, IEEE Trans. Mag. **36(5)**, p. 3858 (2000).
- [2]- D. Holzer, P. Tiberto, A. Hernando, R. Grössinger, H. Sassik, E. Estevez-Rams, J. Magn. Magn. Mater, **169**, p. 303 (1997).
- [3]- P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, M. Knobel, F. Vinai, IEEE trans. Mag. **30**, p. 461 (1994).
- [4]- P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, F. Vinai, Appl. Phys. Lett. **63(20)**, p. 2759 (1993)
- [5]- P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, F. Vinai, Phys. Rev. B, **47(6)**, p. 3118 (1993).
- [6]- P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, M. Knobel, F. Vinai, Phil Mag. B **68(6)**,p. 853 (1993).
- [7]- P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, F. Vinai, Rev. Sci. Instrum. **64(4)**, p. 1053 (1993).
- [8]-A. P. Thomas, M. R. J. Gibbs, J. Magn. Magn. Mater. **103**, p. 97 (1992).
- [9] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Oxford University Press pp.124-125. Año edición 1997.
- [10]-A. Hernando, I. Navarro, P. Gorría, Phys. Rev. B **51(5)**, p. 3281 (1995).
- [11]- V. De Manuel, R. P. Del Real, J. Alonso, H. Guerrero, Rev. Sci. Inst **78** p. 095104/1-4 (2007).
- [12]- B. S. Berry, W. C. Pritchett, Phys. Rev. Lett. **34(16)**, p. 1022 (1975).
- [13]- A. Lovas, L. F. Kiss, I. Balogh, J. Magn. Magn. Mat. **215-216**. p. 463 (2000).

- [14]- C. Miguel, S. Kaloshkin, J. González, A. Zhukov, J. Non-Cryst. Sol. **329**, p. 63 (2003).
- [15]- A. Slawska-Waniewska, M. Gutowski, H. K. Lachowicz, T. Kulik, H. Matyja, Phys. Rev. B **46(22)**, p.14594 (1992).
- [16]- G. Herzer, *Handbook of magnetic materials* Vol 10, capítulo 3. pp 443-445. Ed. K. H. J. Buschow, Elsevier Science B. V. (1997).
- [17]-G. Herzer, IEEE Trans. Mag. **26(5)**, p. 1397 (1990).
- [18]- K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, N. Inore, T. Masumoto, J. Appl. Phys. **70**, p. 6232 (1991).
- [19]- E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, Proc. Phys. Soc., **240**, p. 599 (1948).

Capítulo 5

INDUCCIÓN DE ANISOTROPÍAS POR MEDIO DE TENSIONES MECÁNICAS

5.1.- INTRODUCCIÓN

Ya se comentó en el primer capítulo que se pueden inducir anisotropías a los materiales tipo Vitroperm[®]. Estas anisotropías se pueden originar por medio de tensiones mecánicas o de campos magnéticos. El efecto de la anisotropía inducida es una variación de la permeabilidad de la muestra y de todo el proceso de imanación.

A continuación se van a explicar los efectos que tienen los distintos procesos de imanación sobre la dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad magnética de los materiales y la motivación de este capítulo.

5.1.1.- Movimiento de paredes

El movimiento de paredes de dominio se representa por la ecuación diferencial:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \beta \frac{dx}{dt} + \alpha x = 2\mu_0 M_s H \quad (5.1)$$

donde m es la masa de la pared por unidad de área, β es el amortiguamiento magnético generado por los posibles defectos del material y corrientes de Foucault, α es la constante recuperadora que se relaciona con la forma del mínimo de energía potencial en el que se localiza la pared (al igual que en un muelle), x es la posición de la pared y M_s es la imanación de saturación. Supongamos que el campo tiene la forma:

$$H = H_0 e^{i\omega t} \quad (5.2)$$

donde ω es la frecuencia angular. El movimiento de la pared no tiene por qué estar en fase con el campo magnético aplicado. Por eso se puede proponer como solución la siguiente expresión:

$$x = x_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (5.3)$$

donde x_0 es:

$$x_0 = \frac{M}{M_s} a \quad (5.4)$$

donde $2a$ es la distancia entre dos paredes (anchura de un dominio).

Introduciendo (5.2) y (5.4) en (5.1) se obtiene la siguiente expresión de la susceptibilidad suponiendo que $M=\chi H$:

$$\chi e^{-i\delta} = \frac{2\mu_0 M_s^2}{a[\alpha - m\omega^2 + i\beta\omega]} \quad (5.5)$$

Luego las partes real e imaginaria de la susceptibilidad son:

$$\chi' = \frac{2\mu_0 M_s^2}{a} \frac{(\alpha - m\omega^2)}{[(\alpha - m\omega^2)^2 + \beta^2\omega^2]} \quad (5.6)$$

$$\chi'' = \frac{2\mu_0 M_s^2}{a} \frac{\omega\beta}{[(\alpha - m\omega^2)^2 + \beta^2\omega^2]} \quad (5.7)$$

Por lo general se puede suponer para materiales tipo Vitroperm[®] que $m \approx 0$, quedando por lo tanto [1-5]:

$$\chi' = \frac{2\mu_0 M_s^2}{a} \frac{\alpha}{[\alpha^2 + \beta^2\omega^2]} \quad (5.8)$$

$$\chi'' = \frac{2\mu_0 M_s^2}{a} \frac{\omega\beta}{[\alpha^2 + \beta^2\omega^2]} \quad (5.9)$$

Si se sustituye $\tau = \beta/\alpha$, (5.8) y (5.9) quedarán:

$$\chi' = \frac{\chi_{DC}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5.10)$$

$$\chi'' = \frac{\chi_{DC} \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5.11)$$

donde

$$\chi_{DC} = \frac{2\mu_0 M_s^2}{\alpha a}$$

5.1.2.- Corrientes de Foucault

Si se aplica un campo magnético alterno sobre un metal, según la ley de Faraday, se originan unas corrientes eléctricas que generan un campo en sentido contrario al aplicado. Estas corrientes se conocen como corrientes de Foucault. El efecto de estas corrientes es el de aumentar el campo coercitivo y disminuir el módulo de la permeabilidad en materiales magnéticos. Este aumento del campo coercitivo se debe al desfase inducido por la aparición de una parte imaginaria de la permeabilidad.

Se supone una placa ferromagnética (Figura 5.1) de longitud y anchura infinitas y grosor $2c$, con los dominios magnéticos orientados en la dirección y [6].

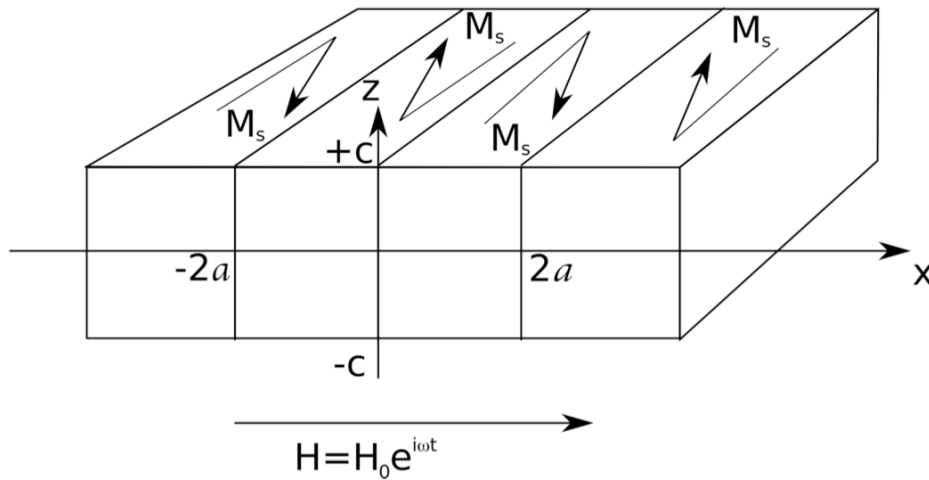


Figura 5.1: Muestra ferromagnética imanada en el sentido del eje x .

Si se aplica un campo en la dirección x se tendrá rotación de espines. A partir de la forma integral de la ley de la inducción electromagnética y de la ley de Ohm se obtiene:

$$\frac{d^2 H(z)}{dz^2} + k^2 H(z) = 0 \quad (5.12)$$

donde k está relacionado con la longitud de penetración, δ_s :

$$k = \sqrt{-i\mu_{DC}\sigma\omega} = (1-i)\sqrt{\frac{\mu_{DC}\sigma\omega}{2}} = \frac{(1-i)}{\delta_s} \quad (5.13)$$

$$\delta_s = \sqrt{\frac{2}{\mu_{DC}\sigma\omega}} \quad (5.14)$$

donde μ_{DC} es la permeabilidad del material a muy baja frecuencia y σ es la conductividad eléctrica del material. La solución de (5.12) para la condición de contorno $H(\pm c)=H_0$ es:

$$H(z) = H_0 \frac{\cosh((1+i)z/\delta_s)}{\cosh((1+i)c/\delta_s)} \quad (5.15)$$

Haciendo una media sobre el grosor de la muestra y multiplicando por μ_{DC} se obtiene la inducción magnética media, con lo que se deduce una permeabilidad aparente:

$$\mu' = \frac{\mu_{DC}}{\theta} \frac{\sinh\theta + \cosh\theta}{\cosh\theta + \cos\theta} \quad (5.16)$$

$$\mu'' = \frac{\mu_{DC}}{\theta} \frac{\sinh\theta - \cosh\theta}{\cosh\theta + \cos\theta} \quad (5.17)$$

donde

$$\theta^2 = 4\pi c^2 \mu_{DC} \sigma f = \frac{4c^2}{\delta_s^2}$$

μ' es la parte real y μ'' la parte imaginaria de la permeabilidad. De (5.16) y (5.17) se obtiene el factor de pérdidas $\tan\delta$:

$$\tan\delta = \frac{\sinh\theta - \cosh\theta}{\sinh\theta + \cosh\theta} \quad (5.18)$$

A frecuencias bajas ($\theta \ll 1$) se obtiene:

$$\mu' = \mu_{DC} \quad (5.19)$$

$$\tan \delta = \frac{\theta^2}{6} \quad (5.20)$$

y para $\theta \gg 1$:

$$\mu' = \mu'' = \frac{\mu_{DC}}{\theta} \quad (5.21)$$

$$\tan \delta = 1 \quad (5.22)$$

Este conjunto de ecuaciones explican el comportamiento de las partes que componen la permeabilidad del material para el caso de una imanación de tipo clásico, que es el que corresponde con la rotación de espines, dado que se cumple que la imanación es directamente proporcional al campo aplicado (siempre que se esté lejos de la saturación).

Cuando la muestra se imana según la dirección y (Figura 5.2), la imanación se produce por desplazamiento de paredes. En este caso las pérdidas debidas a las corrientes de Foucault dejan de ajustarse a un proceso de imanación clásico. Polivanov [7-9] consideró paredes completamente elásticas y desplazamientos muy pequeños. Pry y Bean [10] consideraron paredes rígidas. Dado que la polarización a la que se van a estudiar las muestras es de 0,01 T se puede esperar que el desplazamiento sea muy pequeño y ambos modelos son aplicables. En este trabajo se aplicará el modelo de Polivanov.

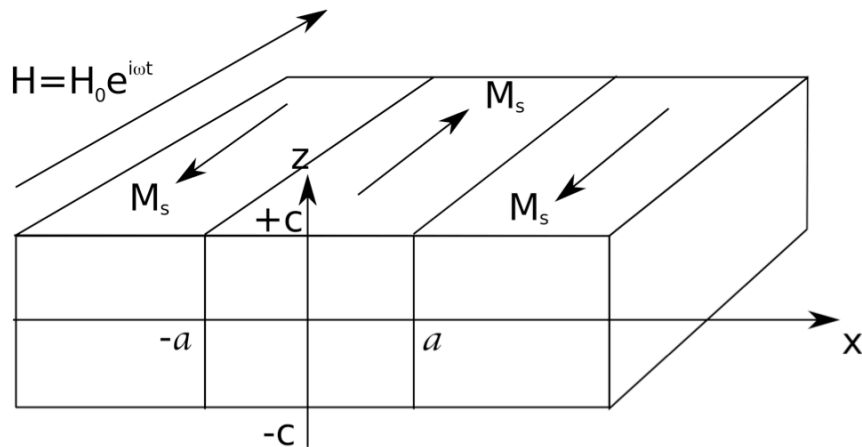


Figura 5.2: Muestra ferromagnética imanada en el sentido del eje x .

La permeabilidad estática para este proceso de imanación vendrá dada por :

$$\mu_{DC} = \frac{2\mu_0^2 M_s^2}{a\alpha} \quad (5.23)$$

donde α es la fuerza restauradora por unidad de superficie. La ecuación diferencial que describe este proceso entre $-a$ y a es:

$$\frac{\partial^2 H(x,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H(x,z)}{\partial z^2} = 0 \quad (5.24)$$

y las condiciones de contorno:

$$\left. \frac{\partial H(x,z)}{\partial x} \right|_{x=\pm a} = k^2 a H(\pm a, z) \quad (5.25)$$

$$H(x, \pm c) = H_0$$

La media sobre el grosor de la solución de (5.24) $H(a,z)/H_0$ y multiplicada por μ_{DC} da los términos de μ :

$$\mu' = 2\mu_{DC} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\left(\frac{a\theta^2}{2c} \coth\left(\frac{(2n+1)\pi a}{2c}\right) \right)^2 + \left(\frac{(2n+1)\pi}{2} \right)^2 \right]^{-1} \quad (5.26)$$

$$\mu'' = \frac{2\mu_{DC} a \theta^2}{\pi c} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \coth\left(\frac{(2n+1)\pi a}{2c}\right) \left[\left(\frac{a\theta^2}{2c} \coth\left(\frac{(2n+1)\pi a}{2c}\right) \right)^2 + \left(\frac{(2n+1)\pi}{2} \right)^2 \right]^{-1} \quad (5.27)$$

a frecuencias bajas $\theta \ll 1$ se tiene:

$$\mu' = \mu_{DC} \quad (5.28)$$

$$\tan \delta = \frac{\eta_p \theta^2}{6} \quad (5.29)$$

donde η_p es el factor de anomalía:

$$\eta_p = \frac{48a}{\pi^3 c} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^3} \coth\left(\frac{(2n+1)\pi a}{2c}\right) \quad (5.30)$$

que considerando unos dominios anchos ($a/c > 1,5$) se puede aproximar a:

$$\eta_p = 1,628 \frac{a}{c} \quad (5.31)$$

A frecuencias elevadas ($\theta > 1,5$) se pueden hacer las aproximaciones:

$$\mu' = \frac{2\mu_{DC}c}{a\theta^2} \left[\coth\left(\frac{a\theta^2}{c}\right) - \left(\sinh\left(\frac{a\theta^2}{c}\right) \right)^{-1} \right] \quad (5.32)$$

$$\tan \delta = \frac{8}{\pi^2} + 1,466 \ln\left(\frac{a\theta^2}{c\pi}\right) \quad (5.33)$$

5.1.3.- Motivación de las medidas de permeabilidad

Chen et al. [11] publicaron un comportamiento anómalo en la susceptibilidad circular de hilos amorfos de Co-Fe-Si-B. Los ciclos de histéresis de las muestras recocidas y preimanas a un campo elevado (60 kA/m) son asimétricos y, sobre todo, la susceptibilidad circular, χ_c , no concuerda con lo esperado de un proceso de imanación por rotación de espines. La susceptibilidad circular se define como la susceptibilidad al imanar la muestra de manera circular alrededor del eje longitudinal. Esto es posible introduciendo una corriente eléctrica en el eje longitudinal. La susceptibilidad circular se define como:

$$\chi_c = \frac{M_s}{H} \quad (5.34)$$

En ambos artículos los autores aplican una corriente alterna en el eje de la muestra (que origina un campo magnético circular). A partir de la impedancia a la mínima frecuencia posible L_{DC} , calcularon la susceptibilidad circular:

$$\chi_c = \frac{8\pi L_{DC}}{\mu_0 l} \quad (5.35)$$

donde l es la longitud de la muestra.

En el experimento realizado se aplicó un campo en la dirección del eje de la muestra y se observó que la susceptibilidad medida es hasta 50 veces mayor que la susceptibilidad teórica a valores de campo axial de unos 2000 A/m. A campos mayores la desviación se reduce progresivamente. Las muestras recocidas preimanadas no presentan tampoco una función simétrica de la susceptibilidad con respecto al campo aplicado en la dirección longitudinal.

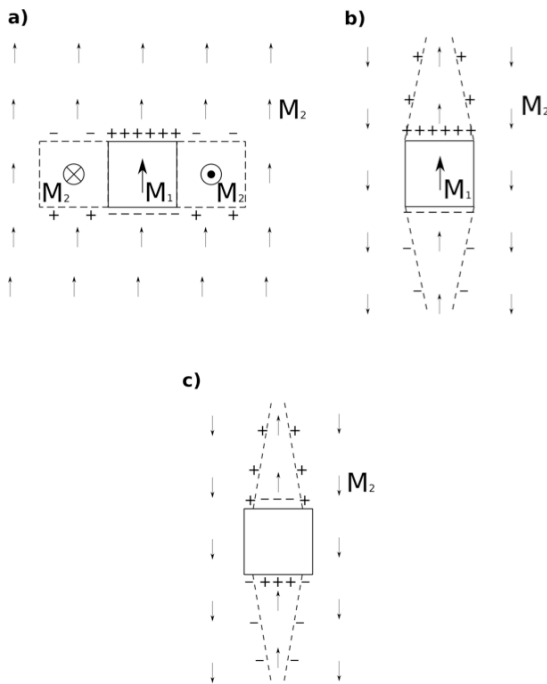


Figura 5.3: Esquemas de las estructuras originadas por los posibles tipo de inclusiones: a) Estructura en forma de disco, b) estructura acicular debida a una inclusión magnética dura y c) estructura acicular debida a una inclusión no magnética (de [18])

En [12] se profundiza mucho más en el posible origen de la anomalía. Un factor desimanador que provenga de un alineamiento imperfecto de los dominios con el campo magnético longitudinal se descartó porque no significaría un aumento tan grande de la susceptibilidad circular.

La asimetría de los ciclos de histéresis proviene de la existencia de partículas magnéticamente duras alineadas. De ahí que se pueda esperar que el efecto del factor desimanador no provenga de un mal alineamiento de los dominios sino de unas inclusiones magnéticamente duras que, al no estar imanadas en la dirección del resto del material generen polos magnéticos (un

factor desimanador) o zonas no magnéticas cuyo efecto es parecido. En las aleaciones ricas en cobalto se generan, tras los recocidos, pequeños cristales de γ -Co con una polarización magnética de saturación de 1,8 T y una anisotropía bastante elevada (75 kJ/m³).

Las inclusiones magnéticamente duras dan lugar a unas estructuras de la imanación en forma de disco (Figura 5.3a), o en forma acicular (Figura 5.3b). Las inclusiones no magnéticas dan lugar a estructuras también aciculares pero con otra distribución de los polos magnéticos, (Figura 5.3c). Si el material tiene una imanación M_2 y la inclusión una imanación M_1 , se generará una anisotropía efectiva K_{ef} (debida a los polos magnéticos):

$$K_{ef} = \mu_0 M_2 (M_1 - M_2) N_f \quad (5.36)$$

donde N_f es el factor desimanador de la inclusión, cuyo valor estimado es de 0,23 [12]. En el caso de una inclusión no magnética (5.36) queda:

$$K_{ef} = \mu_0 M_2 H_z \quad (5.37)$$

donde H_z es el campo magnético aplicado en el eje longitudinal de la muestra.

Las inclusiones magnéticamente duras se pudieron determinar haciendo ciclos de histéresis de una muestra a temperatura ligeramente superior a la de Curie de la fase amorfa. En los ciclos se diferenciaban las contribuciones paramagnética de la matriz amorfa y ferromagnética proveniente de cristales con una temperatura de Curie superior a la del precursor amorfo. A partir de estas medidas se pudo determinar que la fracción volumétrica de inclusiones duras es de 0,003. Con el dato de la fracción volumétrica de las inclusiones duras se pudo determinar que el radio de éstas (suponiendo que la estructura magnética generada tuviera forma de disco) debía de ser de unos 50 nm para dar lugar al comportamiento anómalo de la susceptibilidad circular. De una forma más bien cualitativa, basándose en esas inclusiones, se pudo explicar el posible origen de todas demás las anomalías observadas.

La anomalía en la susceptibilidad circular de hilos magnéticos no sólo se da en medidas de imanación DC. También aparece en medidas dependientes de la frecuencia a la que se imana en sentido circular. En [13] se estudia en hilos amorfos ricos en cobalto. Las partes real e imaginaria de la susceptibilidad no pueden ser ajustadas a los modelos actuales de los procesos de imanación en hilos magnéticos (dan lugar a factores de anomalía, η_p , demasiado altos). Aunque no se presenta una solución cuantitativa del problema, los autores proponen que es la existencia de las inclusiones la que podría dar lugar a estas diferencias.

En [14] se miden las dependencias de las partes real e imaginaria de la susceptibilidad de hilos nanocristalinos tipo Finemet[®]. Se prepararon dos muestras nanocristalinas, una de ellas libre de tensiones y otra tensionada a 200 MPa. En ambos casos, las partes real e imaginaria de la susceptibilidad se ajustaban con un factor de anomalía distinto a baja frecuencia del factor a alta frecuencia. Estas diferencias no son explicables por una estructura de dominios en forma de bambú. En definitiva, parece necesario elaborar otro modelo en la estructura de los dominios magnéticos de los hilos o considerar la posibilidad de que durante el tensionado de la muestra aparezcan huecos no magnéticos que afecten al movimiento de las paredes (Figura 5.3c).

Todos estos resultados indican la existencia de algún proceso de imanación distinto a los propuestos hasta ahora para los hilos magnéticos. Si el origen de las anomalías es, como se indica en los artículos mencionados, la aparición de inclusiones magnéticamente más duras (por ejemplo nanocristales) o de huecos no magnéticos en el caso de muestras tensionadas (donde las tensiones pueden originar huecos), estas anomalías deberían de aparecer también en cintas amorfas o nanocristalinas. El objetivo de este capítulo es el de encontrar anomalías como las descritas antes en cintas de Vitroperm[®] amorfo y nanocristalino. Se aplicarán tensiones mecánicas para orientar los dominios en perpendicular al campo magnético aplicado (como se hizo en [14] para hilos) y así observar algún tipo de anomalía similar.

5.2.- INDUCCIÓN DE ANISOTROPÍA A MUESTRAS CON AGREGADOS

En esta sección se van a estudiar los efectos de la tensión en las propiedades magnéticas de los materiales recocidos antes de que se alcance la nanocrystalización, pero en los que han ocurrido ciertas reorganizaciones atómicas [15]. Las muestras tienen dimensiones $5 \times 100 \times 0,02 \text{ mm}^2$. Las dos muestras fueron recocidas bajo una sobrepresión de 20 mbar de Ar (en la cámara descrita en la sección 2.2). La densidad de corriente inicial a la que fueron recocidas es de $25,5 \text{ MA/m}^2$.

5.2.1.- Resistencia durante los recocidos

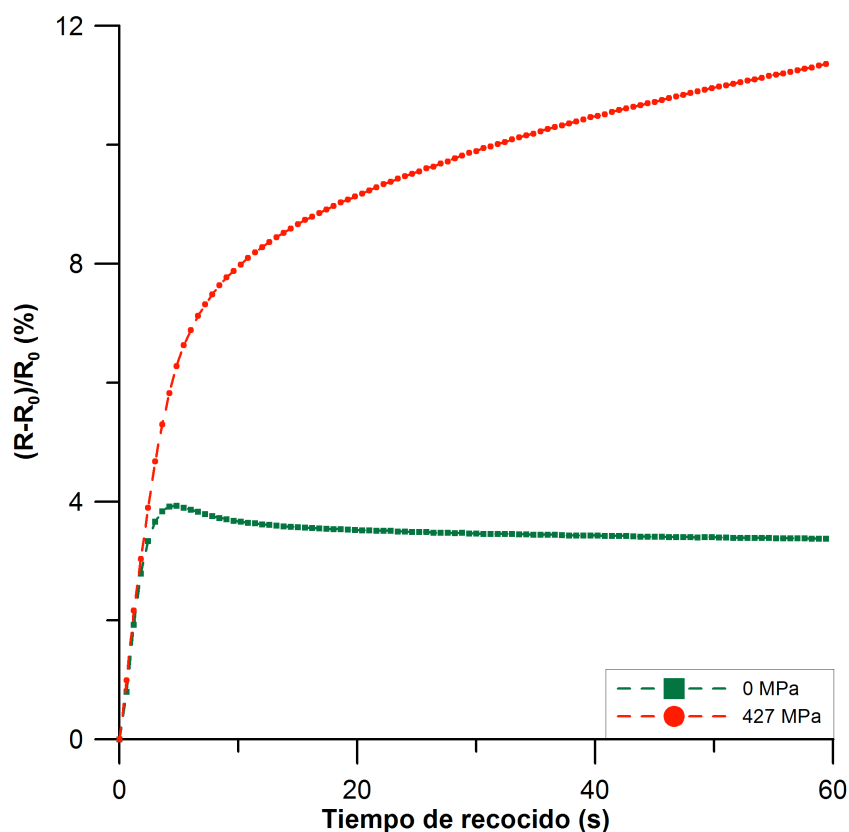


Figura 5.4: Cambio de la resistencia de las muestras recocidas bajo diferentes tensiones.

Al aplicar una tensión a la muestra durante el recocido, ésta se ve deformada debido a que los materiales amorfos presentan plasticidad al ser calentados. Si las tensiones son de estiramiento, la muestra se alarga pero no aumenta su volumen. Esto implica que la sección de la muestra se irá reduciendo a lo largo del recocido

aumentando por tanto la densidad de corriente y cambiando las características del recocido.

En la Figura 5.4 se observa el cambio de resistencia de las muestras durante el recocido a diferentes tensiones. La muestra recocida sin tensión (0 MPa) muestra el perfil típico de un reordenamiento atómico. Tras un primer máximo del 3,93 % alcanza el equilibrio con un valor del 3,38 %. A 427 MPa, el cambio de resistencia aumenta de forma progresiva, debido a que la tensión deforma plásticamente la muestra aumentando su longitud (disminuyendo su sección) sin alcanzar un valor constante durante el tratamiento.

La resistividad de las muestras debería de mostrar un cambio idéntico al de la muestra recocida a 0 MPa para ambos casos (dado que no depende de la longitud y superficie de la muestra) suponiendo que la densidad de corriente es constante en los dos casos. Bajo esta suposición se puede hacer un cálculo indirecto de la sección de cada muestra al final del recocido conociendo la longitud de la muestra al acabar el recocido.

La resistencia R de la muestra es:

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (5.38)$$

donde ρ es la resistividad de la muestra, L la longitud y S es la sección. De (5.38) se obtiene:

$$\frac{R}{\rho} = \frac{L}{S} \quad (5.39)$$

A partir de (5.39) se puede, sabiendo la longitud final de la muestra, calcular la sección de la muestra al acabar el recocido. La forma más exacta de medir la sección de la muestra, es considerando que los volúmenes previo y posterior al recocido son los mismos.

$$V_0 = V_f \Rightarrow S_f = \frac{V_0}{L_f} \quad (5.40)$$

donde V_0 es el volumen antes del recocido, V_f es el volumen tras el recocido, S_f es la sección tras el recocido y L_f es la longitud de la muestra tras el recocido. En la Tabla 5.1 se presentan las secciones calculadas por medio de ambos métodos y el error relativo entre ambos cálculos. El método de cálculo de la sección por medio de la resistencia de la muestra al final del recocido es el menos exacto porque se considera que la resistividad tiene el mismo cambio durante el recocido en todas las muestras. Al ir disminuyendo la sección y aumentando la densidad de corriente, se puede esperar que el cambio en la resistividad de cada muestra se vea afectado por el aumento de densidad de corriente. El error relativo entre las secciones calculadas por los dos métodos, dará una estimación del error cometido en el cambio de resistividad de cada muestra y por lo tanto de la variación en la nanocrystalización.

Tensión (MPa)	L_0 (mm)	L_f (mm)	S_0 (m ²)	S_f (volumen) (m ²)	S_f (resistividad) (m ²)	ϵ_r (%)
427	100	103,5	10^{-7}	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$9,45 \cdot 10^{-8}$	1,6

Tabla 5.1: Longitudes y secciones calculadas según los dos métodos expuestos.

De las desviaciones calculadas se deduce que la muestra recocida a 427 MPa puede haberse visto sometida a densidades de corriente mucho mayores de las calculadas. Por esta razón cabe esperar que haya alguna diferencia en la estructura que se pueda notar en alguna medida magnética.

5.2.2.- Ciclos de histéresis

El cálculo del factor desimanador se realizó haciendo las mismas suposiciones que en el capítulo 4 para la muestra recocida sin tensión. Es decir, se considera como factor desimanador a la inversa de la permeabilidad relativa y tiene un valor de $1,43 \cdot 10^{-4}$. La muestra recocida bajo tensión, tiene un factor desimanador muy bajo porque sus dominios se encuentran, en su mayoría, orientados en perpendicular al campo magnético aplicado durante las medidas.

Los ciclos de histéresis de cada muestra, restando el campo desimanador, H_d , están representados en la Figura 5.5.

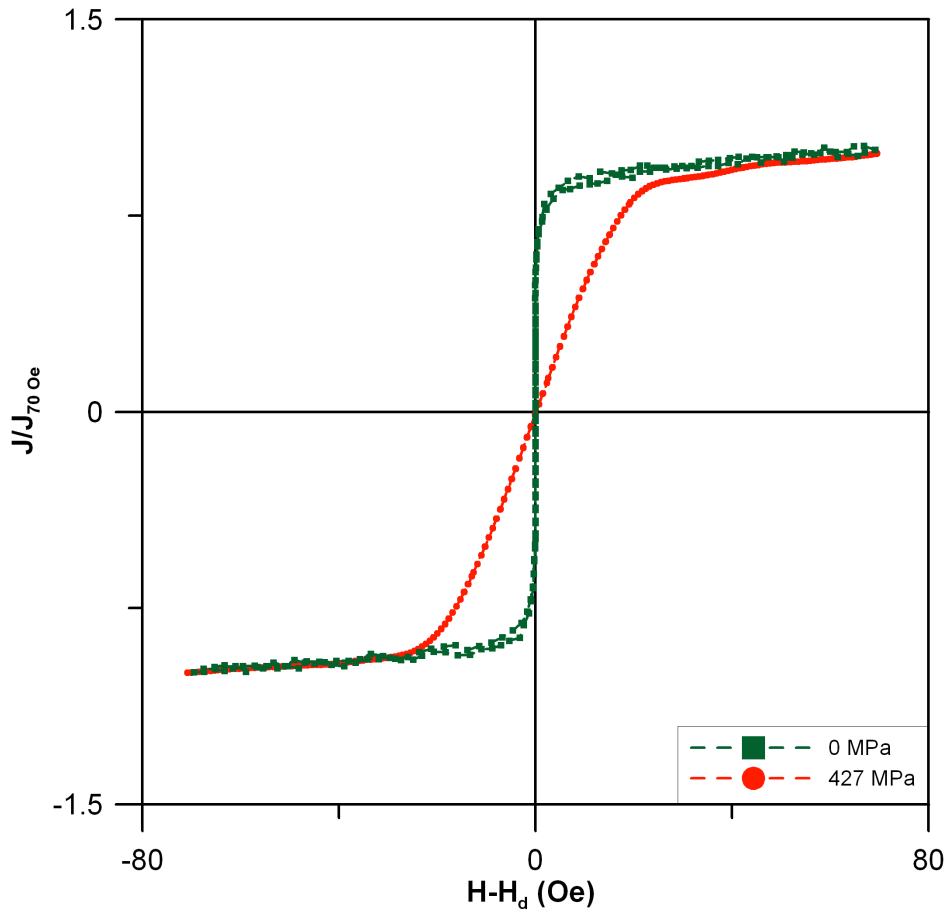


Figura 5.5: Ciclos de histéresis de las muestras recocidas a diferentes tensiones (H_d se considera nulo en la muestra tensionada).

Se puede observar el efecto de la anisotropía inducida que inclina el ciclo hacia el eje de abscisas. Si la anisotropía es perpendicular al eje longitudinal de la muestra se tiene la relación:

$$2K = \mu_0 M_s H_k \quad (5.41)$$

donde M_s es la imanación de saturación, H_k es el campo de anisotropía y K es la anisotropía transversal.

La distribución del campo de anisotropía se puede obtener a partir de:

$$P(H_k) = -H \frac{d^2 \langle m \rangle}{dH^2} \quad (5.42)$$

donde $m=M/M_s$ es la imanación reducida de la muestra [16].

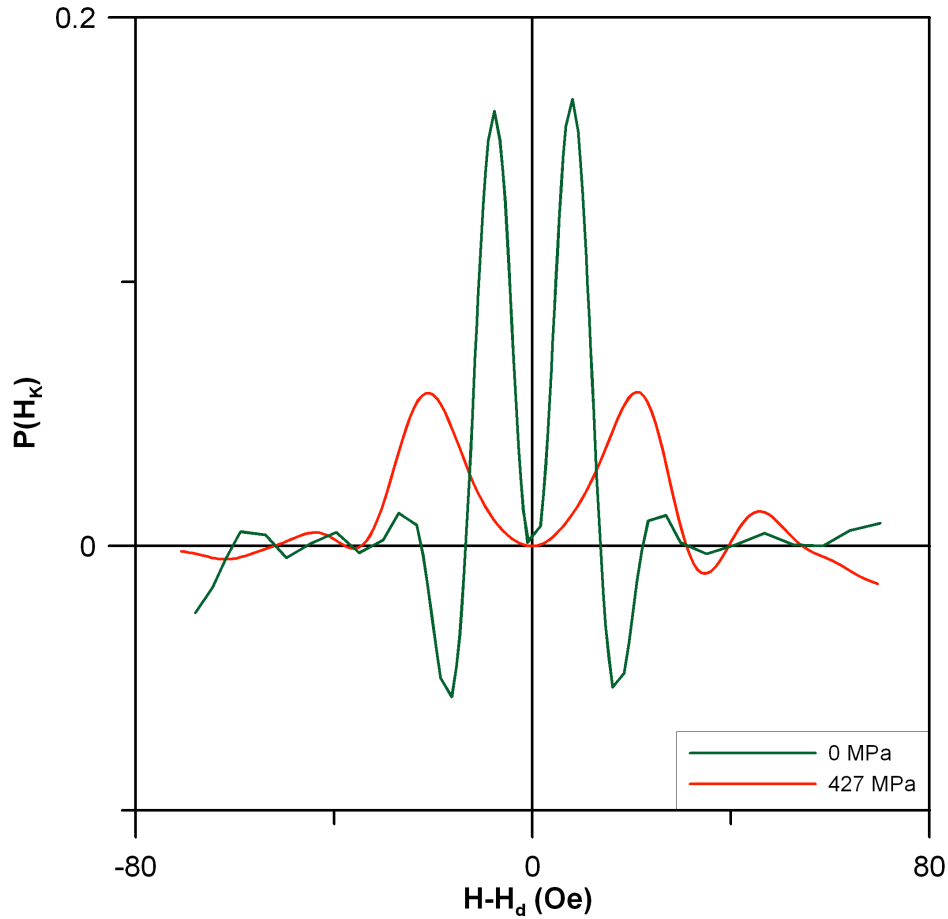


Figura 5.6: Distribución del campo de anisotropía de las muestras (H_d se considera nulo en la muestra tensionada).

En la Figura 5.6 se representa la distribución del campo de anisotropía de cada muestra.

El campo de anisotropía es el que corresponde al máximo de $P(H_k)$. Este valor se utilizará para calcular la anisotropía transversal. Dado que la muestra recocida a 0 MPa no tiene anisotropía transversal inducida el cálculo de H_k no será, para este caso, el más preciso. Sin embargo, vale como valor cualitativo.

Dado que las muestras son muy blandas, y que el campo coercitivo es muy pequeño, la constante de anisotropía K se puede calcular también sin necesidad de realizar una desimanación de la muestra para luego hacer una curva de primera imanación. Basta con calcular el área que encierra el ciclo de histéresis en el primer cuadrante con el eje de ordenadas. En la Tabla 5.2 se representan los valores más representativos calculados y medidos a partir de los ciclos de histéresis. La anisotropía se calcula a partir del área del ciclo de histéresis en el primer cuadrante y, a modo comparativo, se mide también la anisotropía a partir de la distribución del campo de anisotropía. De esta forma se tiene una estimación del error en el cálculo de la anisotropía.

Tensión (MPa)	H_c (mOe)	J_r (T)	J_s (T)	H_k (Oe)	K_{Hk} (J/m ³)	K_s (J/m ³)
0	14,4	0,6	1,2	7,9	398,8	464,1
427	35	0,002	1,2	20,9	1075,3	1397,5

Tabla 5.2: Propiedades de las muestras medidas y calculadas a partir de los ciclos de histéresis. H_c es el campo coercitivo, J_r es la polarización magnética de remanencia, J_s es la polarización de saturación, K_{Hk} es la anisotropía calculada a partir del campo de anisotropía H_k , K_s es la anisotropía calculada según la superficie que encierra el eje de abscisas del primer cuadrante con el ciclo.

5.2.3.- Elongación

Como ya se ha visto en el capítulo 4, la elongación es un buen indicador del grado de la nanocrystalización. En la Figura 5.7 se representa la elongación de las muestras dependiendo de la tensión a la que se han visto sometidas.

Como se puede observar, la elongación a 70 Oe de la muestra recocida a 0 MPa es mucho menor que la magnetostricción que corresponde al estado amorfo (véase sección 2.7.7). La explicación de este comportamiento es que la anisotropía de forma hace que los dominios tengan una dirección preferente en el sentido longitudinal. De esta manera, la magnetostricción ya está contribuyendo a la elongación de la muestra en el estado desimanado. Por eso, al aumentar el campo magnético, la elongación apenas aumenta dando un valor menor que la magnetostricción.

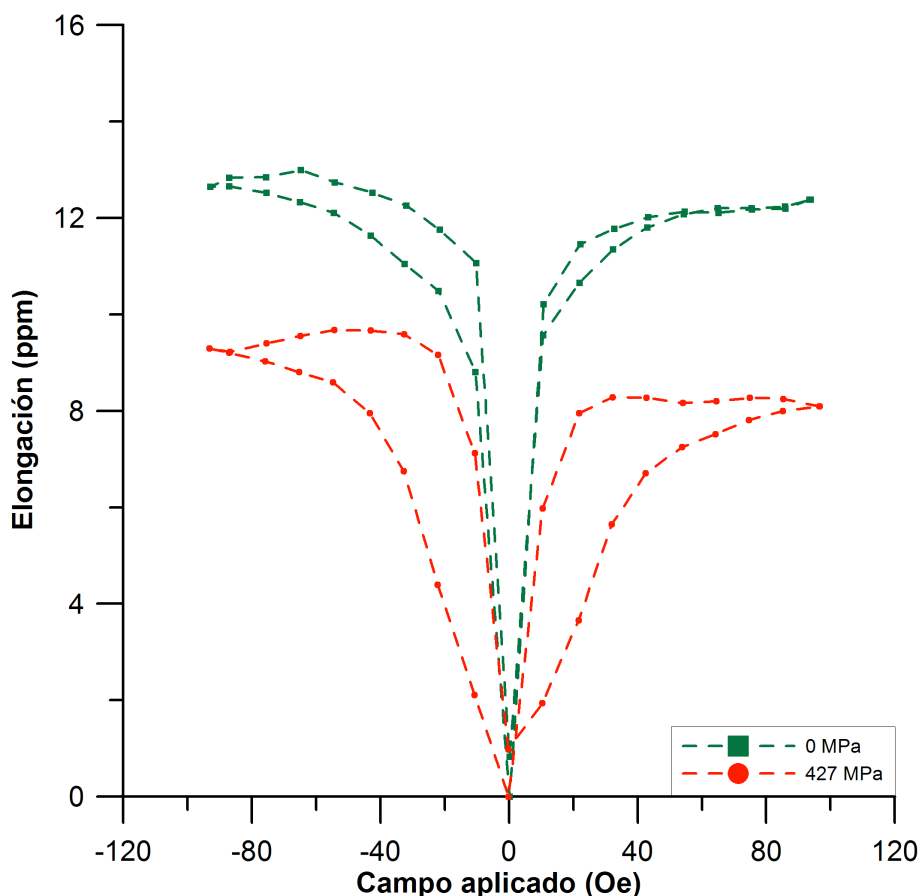


Figura 5.7: Elongación del eje longitudinal de las muestras recocidas bajo distintas tensiones.

La muestra tensionada a 427 MPa reduce la elongación. La disposición de los dominios de esta muestra es perpendicular al eje longitudinal. Si la muestra fuera amorfa su elongación debería de aumentar porque una distribución de dominios perpendicular hace que se comience desde un estado contraído de la muestra en el eje longitudinal. La razón de la disminución de la elongación total no es por tanto la distribución de los dominios magnéticos sino la magnetostricción neta de la muestra. Al tensionar durante el recocido la sección de la muestra se ha reducido tanto que el aumento de la densidad de corriente ha dado lugar a un aumento de temperatura suficiente como para que se produzca una cierta nanocrystalización. Esta nanocrystalización reduce la magnetostricción total de la muestra y por lo tanto la elongación medida independientemente de la distribución de los dominios (no hay que olvidar que las dimensiones y propiedades del precursor amorfo son las mismas que las presentadas en la sección 2.7.7).

5.2.4.- Medidas de permeabilidad y factor de pérdidas

En la Figura 5.8 se representan los términos de la permeabilidad y el factor de pérdidas de ambas muestras medidas para una amplitud de la polarización magnética de 10 mT.

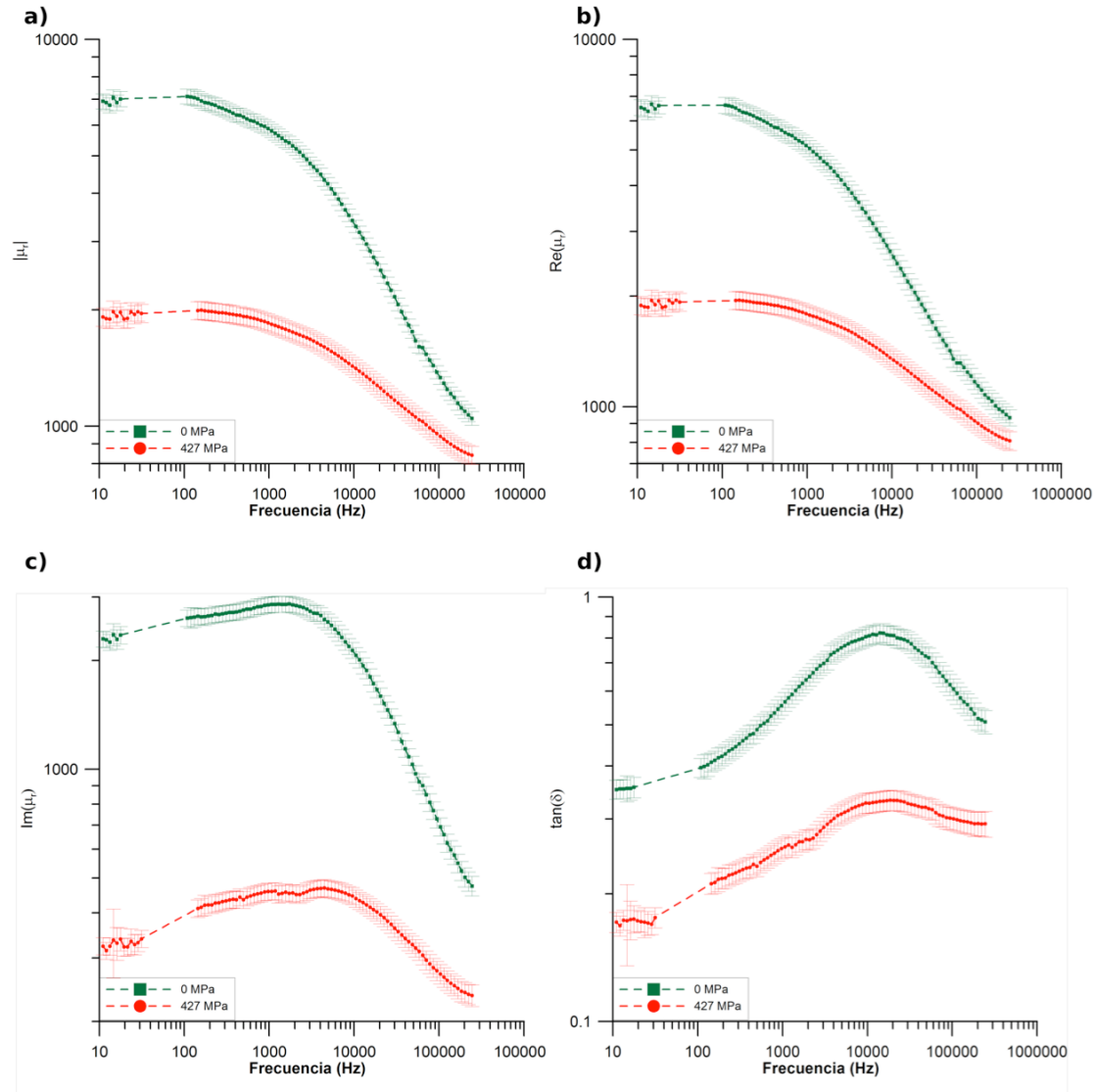


Figura 5.8: a) Módulo de la permeabilidad relativa, b) parte real de la permeabilidad relativa, c) parte imaginaria y d) factor de pérdidas de las muestras recocidas bajo tensión.

A frecuencias menores de 1000 Hz, los módulos de la permeabilidad relativa disminuyen muy poco, para luego comenzar a decrecer (Figura 5.8a). En ambos casos se percibe una ligera tendencia asintótica a frecuencia elevada. El comportamiento de la parte real de la permeabilidad relativa es muy parecido al del módulo porque es la parte de mayor importancia de los dos términos que componen el módulo (parte real e imaginaria) sobre todo a baja frecuencia (Figura 5.8b).

La parte imaginaria muestra un máximo a 1700 Hz en la muestra no tensionada y a 4500 Hz en la muestra tensionada (Figura 5.8c). Por supuesto la muestra no tensionada presenta un valor de la permeabilidad imaginaria mayor porque la muestra no tensionada tendrá la mayoría de los dominios orientados en la dirección del campo aplicado (debido al factor desimanador que hace más favorable la orientación longitudinal de los dominios). Esto implica una mayor permeabilidad pero también un desfase mayor entre el campo aplicado y la imanación. A la frecuencia máxima, la muestra no tensionada se acerca a un valor de 470 y la muestra tensionada alcanza un valor de 236.

El factor de pérdidas de la muestra no tensionada presenta una figura idéntica a la muestra tensionada salvo por una constante que las separa de forma paralela (Figura 5.8d). Como es de esperar, el factor de pérdidas de la muestra no tensionada es mayor que el factor de pérdidas de la muestra tensionada. En el caso de la muestra no tensionada la frecuencia a la que se da el máximo de 0,824 es de 14 kHz. En el caso de la muestra tensionada el máximo de 0,332 se da a la frecuencia de 19 kHz. Pasado el máximo se acercan ambas a un valor, aparentemente asintótico, de 0,51 en el caso de la muestra no tensionada y de 0,29 en la muestra tensionada.

5.2.4.1.- Muestra recocida a 0 MPa

La muestra recocida libre de tensiones presenta un máximo en la permeabilidad imaginaria y en el factor de pérdidas (Figuras 5.9b y c). Para que haya un máximo en el factor de pérdidas, es necesario que haya un término independiente de la frecuencia en la parte real de la permeabilidad (Figura 5.9a). Esto es posible si hay dos procesos de imanación independientes cuyas componentes de la permeabilidad son la suma de las partes correspondientes a ambos procesos de imanación.

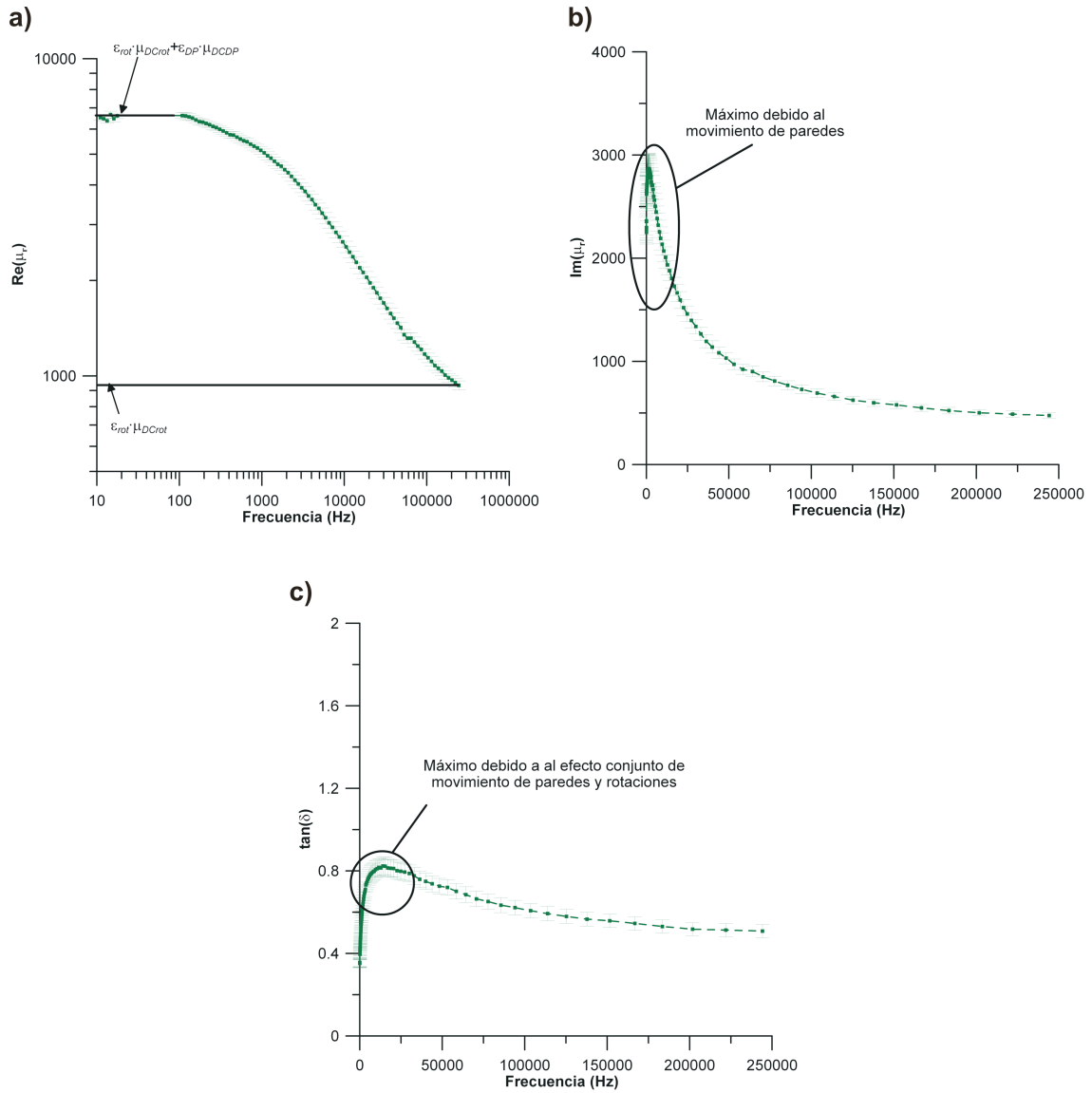


Figura 5.9: Muestra recocida bajo 0 MPa: a) parte real de la permeabilidad relativa y valores de ϵ_{rot} , μ_{DCrot} y de μ_{DC} , b) parte imaginaria y c) factor de pérdidas con un máximo debido al efecto conjunto de dos procesos de imanación.

Como está libre de tensiones, no tiene una elevada anisotropía y la elongación de saturación es bastante baja (dado que la muestra es amorfa la magnetostricción será de unas 25 ppm), se espera que prácticamente todos los dominios estén orientados en el eje longitudinal de la muestra (sobre el que se aplica el campo). Por eso se deduce que tiene que haber un movimiento de paredes de bastante importancia. El proceso de movimiento de paredes puede estar dado por ecuaciones del tipo (5.10) y (5.11) o, si en el proceso hay un claro efecto de corrientes de Foucault, se podrá explicar por las ecuaciones (5.26) y (5.27). Dado que, en general, la permeabilidad de los procesos por

desplazamiento de paredes es elevada, se puede suponer que el proceso a baja frecuencia se debe a un fenómeno de este tipo. El proceso de imanación que existe a alta frecuencia puede ser por rotación de espines siguiendo las ecuaciones (5.16) y (5.17).

Respecto a las permeabilidades DC de cada uno de los dos procesos que tienen lugar, no se puede asegurar que ambas sean exactamente las mismas. Si se supone un material de volumen V_T en el que hay presentes dos procesos de imanación que implican unos momentos magnéticos m_1 y m_2 , de volúmenes V_1 y V_2 del total del material y formados por N_1 y N_2 partículas magnéticas respectivamente, se obtiene que la imanación total del material es:

$$M = \frac{N_1 m_1}{V_T} + \frac{N_2 m_2}{V_T} \quad (5.43)$$

Si multiplico y divido cada uno de los procesos por su volumen obtengo:

$$M = \frac{V_1}{V_T} \frac{N_1 m_1}{V_1} + \frac{V_2}{V_T} \frac{N_2 m_2}{V_2} \quad (5.44)$$

con lo que

$$M = \varepsilon_1 M_1 + \varepsilon_2 M_2 \quad (5.45)$$

donde $\varepsilon_i = V_i/V_T$ y M_i es la imanación debida al proceso i . Si se aplica un campo magnético H se obtendrá:

$$\varepsilon_1 M_1 + \varepsilon_2 M_2 = \chi_m H \quad (5.46)$$

y por lo tanto:

$$\chi_m = \varepsilon_1 \chi_{m1} + \varepsilon_2 \chi_{m2} \quad (5.47)$$

La expresión (5.47) se deberá tener en cuenta en todos los procesos de imanación presentes. Volviendo a la muestra recocida sin tensión, el valor de la permeabilidad DC seguirá la expresión:

$$\mu_{DC} = \varepsilon_{DP} \mu_{DCDP} + \varepsilon_{rot} \mu_{DCrot} \quad (5.48)$$

donde ε_{DP} y ε_{rot} son las proporciones de las permeabilidades DC, μ_{DCDP} y μ_{DCrot} , debidas a desplazamiento de paredes y a rotaciones respectivamente. Si el proceso de imanación a baja frecuencia está amortiguado por corrientes de Foucault y el proceso a alta frecuencia son rotaciones, entonces las componentes de la permeabilidad se podrán expresar como:

$$\mu_r' = \frac{1}{\mu_0} \left[2\varepsilon_{DP} \mu_{DCDP} \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1} + \frac{\varepsilon_{rot} \mu_{DCrot}}{\theta_{rot}} \frac{\sinh \theta_{rot} + \sen \theta_{rot}}{\cosh \theta_{rot} + \cos \theta_{rot}} \right] \quad (5.49)$$

$$\mu_r'' = \frac{1}{\mu_0} \left[\frac{2\varepsilon_{DP} \mu_{DCDP} a \theta_{DP}^2}{\pi c} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \coth \left(\frac{(2n+1)\pi a}{2c} \right) C_{2n+1} + \frac{\varepsilon_{rot} \mu_{DCrot}}{\theta_{rot}} \frac{\sinh \theta_{rot} - \sen \theta_{rot}}{\cosh \theta_{rot} + \cos \theta_{rot}} \right] \quad (5.50)$$

donde

$$C_{2n+1} = \left[\left(\frac{a \theta_{DP}^2}{2c} \coth \left(\frac{(2n+1)\pi a}{2c} \right) \right)^2 + \left(\frac{(2n+1)\pi}{2} \right)^2 \right]^{-1}$$

y a es la mitad de la anchura de dominio, c es el grosor de la muestra,

$$\theta_{DP}^2 = 4\pi c^2 \mu_{DCDP} \sigma f, \text{ y } \theta_{rot}^2 = 4\pi c^2 \mu_{DCrot} \sigma f.$$

Si el proceso a baja frecuencia proviene de un movimiento de paredes amortiguado por defectos estructurales y el otro proceso se debe a rotaciones, las componentes de la permeabilidad serían:

$$\mu_r' = \frac{1}{\mu_0} \left[\left(\frac{\varepsilon_{DP} \mu_{DCDP}}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) + \frac{\varepsilon_{rot} \mu_{rotDC}}{\theta_{rot}} \frac{\sinh \theta_{rot} + \sen \theta_{rot}}{\cosh \theta_{rot} + \cos \theta_{rot}} \right] \quad (5.51)$$

$$\mu_r'' = \frac{1}{\mu_0} \left[\left(\frac{\varepsilon_{DP} \mu_{DCDP} \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) + \frac{\varepsilon_{rot} \mu_{DCrot}}{\theta_{rot}} \frac{\sinh \theta_{rot} - \cosh \theta_{rot}}{\cosh \theta_{rot} + \cos \theta_{rot}} \right] \quad (5.52)$$

donde τ es el tiempo de relajación que se obtiene de la inversa de la frecuencia donde μ_r'' presenta el primer máximo: $\tau = 1/\omega_{max}$. En este caso el valor de τ sería $9,26 \cdot 10^{-5}$ s.

En la parte real (Figura 5.9a) se observa, como ya se ha dicho, una ligera tendencia asintótica a alta frecuencia con un valor de $935 \cdot \mu_0$. Este valor asintótico sugiere que aún $\theta_{rot} < 1$. La parte imaginaria y el factor de pérdidas parecen estar ocultos bajo el efecto del primer proceso de imanación. Esto también significa que θ_{rot} es aún bastante pequeño. Por eso se puede suponer que, dado el valor tan bajo de θ_{rot} , la aproximación (5.19) es válida (añadiendo ε_{rot}), luego:

$$\varepsilon_{rot} \mu_{DCrot} = 935 \cdot \mu_0$$

A baja frecuencia el valor de la parte real de la permeabilidad será igual a la expresión (5.48). Introduciendo el valor de $\varepsilon_{rot} \mu_{DCrot}$ en (5.48) se obtiene que:

$$\varepsilon_{DP} \mu_{DCDP} = 5950 \cdot \mu_0$$

No se pueden conocer más valores a partir de los datos obtenidos en la Figura 5.9. En particular un factor de pérdidas claramente lineal a alta frecuencia daría el valor de la permeabilidad DC debida a rotaciones. Como no se da el caso, no se puede conocer una permeabilidad DC de ninguno de los dos procesos y es imposible obtener los demás parámetros. Además tampoco se conoce la anchura de dominios con lo que no se puede aplicar el modelo de Polivanov a baja frecuencia.

Aún sin poder obtener todos los valores que determinan la permeabilidad y el factor de pérdidas en función de la frecuencia de campo aplicado de la muestra, sí ha sido posible determinar que hay dos procesos de imanación. Debido a que los procesos de imanación clásicos (por rotaciones) presentan siempre un valor de la permeabilidad DC bajo, se supone que el proceso a alta frecuencia (aún oculto bajo el proceso a baja frecuencia, mucho más importante) se debe a rotaciones. Debido a la importancia del

proceso a baja frecuencia (con un valor de $\varepsilon_{DP}\mu_{DCDP} = 5950 \cdot \mu_0$), se supone que éste se debe a desplazamiento de paredes ya sean amortiguadas por corrientes de Foucault o por defectos en la estructura del material.

5.2.4.2.- Muestra recocida a 427 MPa

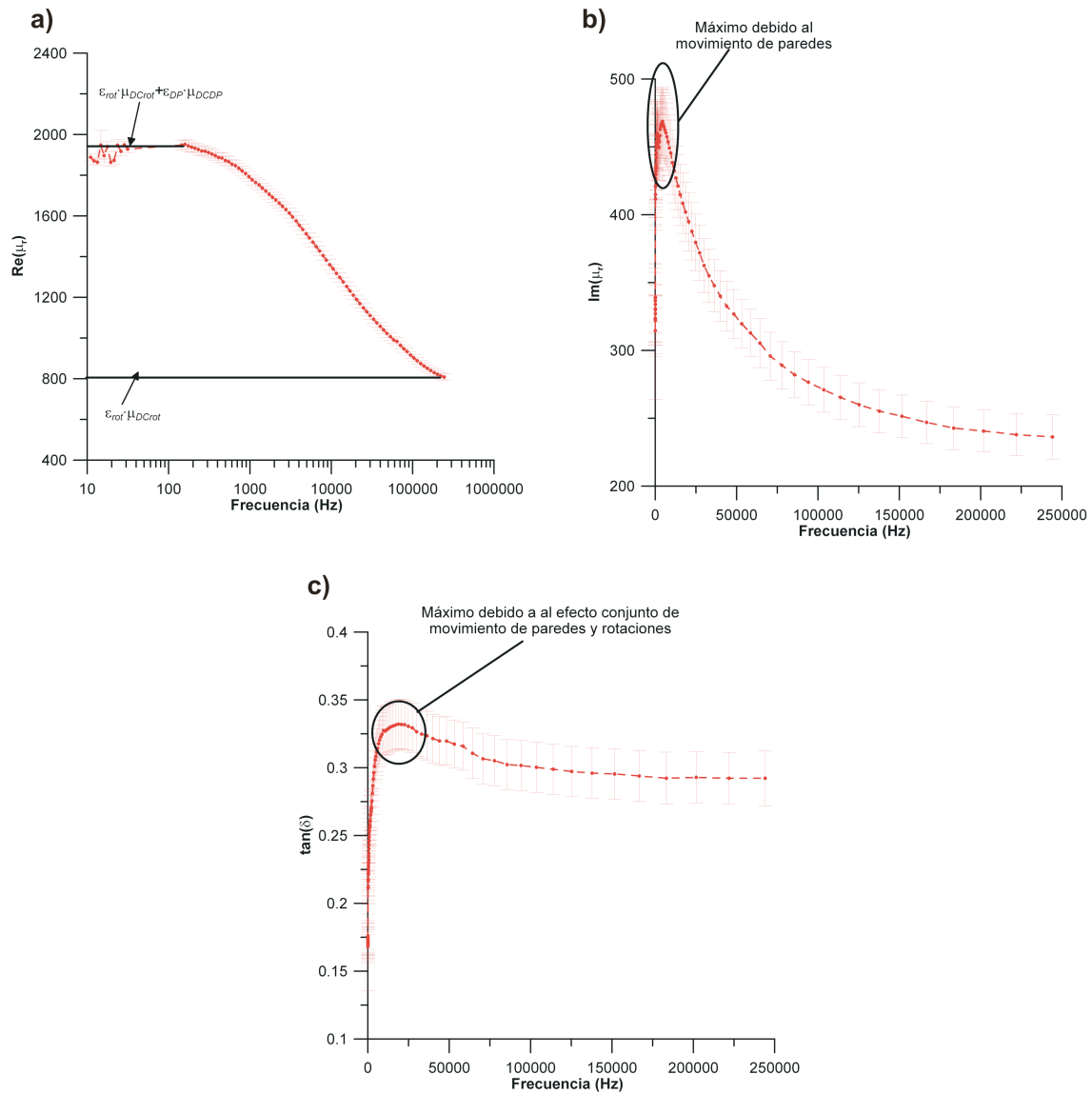


Figura 5.10: Muestra amorfa recocida bajo 427 MPa: a) parte real de la permeabilidad relativa y valores de $\varepsilon_{rot} \cdot \mu_{DCrot}$ y de μ_{DC} , b) parte imaginaria y c) factor de pérdidas con un máximo debido al efecto conjunto de dos procesos de imanación.

La muestra recocida a 427 MPa presenta un comportamiento inesperado para una muestra con una anisotropía transversal inducida. Es congruente con la existencia

de una rotación el hecho de que el módulo de la permeabilidad relativa sea bajo en comparación con la muestra recocida a 0 MPa. Sin embargo la forma de todas las partes que componen la permeabilidad imaginaria (Figura 5.10b) y el factor de pérdidas (Figura 5.10c) en función de la frecuencia no se corresponden con una rotación. La parte imaginaria y el factor de pérdidas deberían de mostrar una relación directamente proporcional a la frecuencia de excitación. No se cumple ninguno de estos supuestos, por lo tanto no se puede suponer únicamente un proceso de imanación clásico.

Por la forma de todas las partes de la permeabilidad relativa y, sobre todo, del factor de pérdidas se trata, otra vez, de la suma de dos procesos de imanación independientes. De nuevo se puede suponer que se imana por movimiento de paredes (que puede provenir de dominios de cierre) y rotaciones.

En el ciclo de histéresis de la Figura 5.5 apenas se observa la histéresis porque el campo coercitivo y el valor de la imanación a bajo campo se encuentran en el límite de resolución del sistema de medida utilizado. Las bobinas de Helmholtz cuadradas (cuyas características se exponen en la sección 2.5.1) permiten medir el campo coercitivo de la

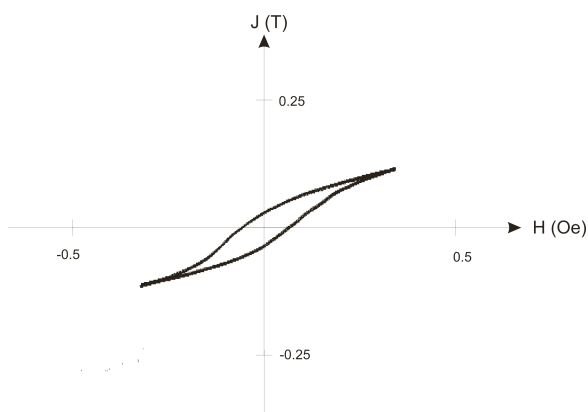


Figura 5.11: Ciclo de histéresis a 110 Hz a la imanación de 0,1 T de la muestra recocida bajo 427 MPa.

muestra recocida sin tensión (y ver la histéresis). Sin embargo, este sistema no permite ver la histéresis de la muestra tensionada porque el paso mínimo del campo aplicado entre cada punto de medida es demasiado grande. Utilizando los mismos bobinados primario y secundario del sistema de medida de permeabilidad y un flúxmetro, se puede hacer un ciclo de histéresis (incompleto) de la muestra recocida a 427 MPa a una

frecuencia de 110 Hz. Conectando el flúxmetro a un osciloscopio e imanando la muestra con un campo magnético sinusoidal se observa, en la Figura 5.11, que la muestra tiene un claro ciclo de histéresis a campos relativamente bajos. Esto significa que, a 10 mT de imanación, habrá movimiento de paredes en la muestra tensionada.

Dada la anisotropía inducida en la muestra tensionada, se puede asegurar que hay dominios perpendiculares al campo. Para explicar el resultado se puede suponer que la muestra tiene una parte de sus dominios orientados en el sentido perpendicular al campo (que darían lugar a un proceso de imanación clásico) y que los dominios de cierre, originados para disminuir la energía de la formación de polos magnéticos, aumentan y disminuyen su superficie en función de su orientación relativa al campo magnético aplicado. Por la forma de las gráficas se puede suponer que la parte debida a rotaciones es lo suficientemente pequeña como para que, en la parte imaginaria y en el factor de pérdidas, no se note dentro de este intervalo de frecuencias salvo por la existencia de un máximo relativo en el factor de pérdidas.

Por esta razón se puede suponer que las expresiones de (5.48) a (5.52) son también válidas en este caso. De la misma forma que antes, se puede considerar que a alta frecuencia la parte real de la permeabilidad es aproximadamente el valor de $\varepsilon_{rot} \cdot \mu_{DCrot}$ (Figura 5.10a):

$$\varepsilon_{rot} \mu_{DCrot} = 810 \cdot \mu_0$$

Sustituyendo este valor en (5.48) se obtiene que:

$$\varepsilon_{DP} \mu_{DCDP} = 1080 \cdot \mu_0$$

De la misma forma que antes, no es posible obtener todos los valores necesarios para poder representar (5.49) a (5.52) y compararlas con los resultados experimentales. En el caso de que el movimiento de paredes se viera amortiguado por defectos estructurales (según las expresiones (5.51) y (5.52)), el valor del tiempo de relajación τ sería de $3,57 \cdot 10^{-5}$ s.

Al tener τ en la muestra tensionada y no tensionada el mismo orden de magnitud, y al ser todos los puntos de ambas muestras prácticamente proporcionales, se supone que los procesos de imanación son los mismos en ambas: un proceso de desplazamiento de paredes a baja frecuencia y de rotaciones a alta frecuencia.

5.3.- INDUCCIÓN DE ANISOTROPÍA A MUESTRAS NANOCRISTALINAS

En esta sección se van a estudiar los efectos de la tensión mecánica en las propiedades magnéticas de los materiales recocidos alcanzando la nanocrystalización. Las muestras tienen dimensiones $5 \times 100 \times 0,02 \text{ mm}^2$. Ambas fueron recocidas en la cámara de recocidos descrita en la sección (2.2) bajo una sobrepresión de Ar de 20 mbar. La densidad de corriente a la que fueron recocidas es de 31 MA/m^2 .

5.3.1.- Resistencia durante los recocidos

En la Figura 5.12 se observa el cambio de resistencia de las muestras durante el recocido a diferentes tensiones. La muestra recocida sin tensión (0 MPa) presenta el perfil de una nanocrystalización típica (véase el capítulo anterior). La resistencia alcanza un cambio de pendiente pasados 3 segundos. El cambio de resistencia máximo del 7,64 % se da pasados 3,6 segundos, para alcanzar un valor constante del 6,33 % al final del tratamiento. La muestra recocida a 85 MPa presenta un comportamiento similar al de la muestra recocida a 0 MPa salvo porque el cambio de la resistencia es mayor en este caso (debido a la deformación plástica de la que ya se ha hablado antes). Temporalmente los puntos críticos son prácticamente iguales. El cambio de pendiente en este caso ocurre pasados 3 segundos y el máximo del 9,31 % ocurre pasados 4,2 segundos de tratamiento. El cambio de resistencia se estabiliza en un valor de 8,26 %.

La resistividad de las muestras debería de mostrar un cambio idéntico al de la muestra recocida a 0 MPa para ambos casos (dado que no depende de la longitud y superficie de la muestra) suponiendo que la densidad de corriente es constante en los dos casos. Bajo esta suposición se puede hacer un cálculo indirecto de la sección de cada muestra al final del recocido conociendo la longitud de la muestra al acabar el recocido.

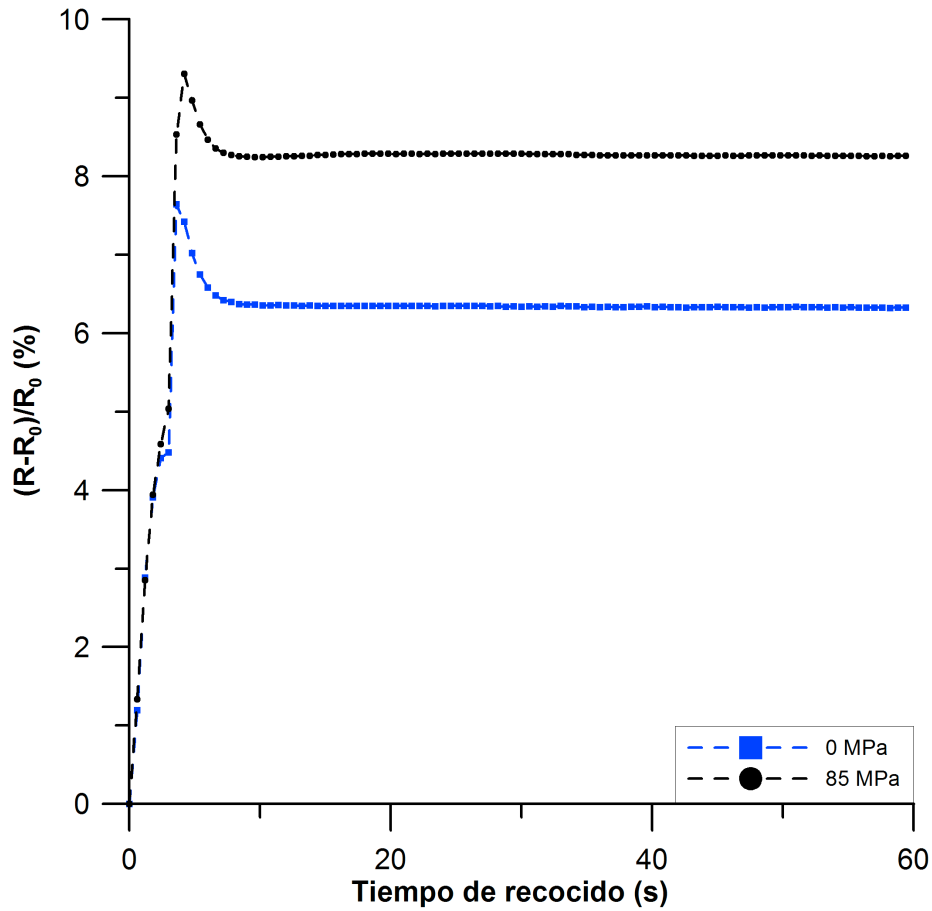


Figura 5.12: Cambio de la resistencia de las muestras recocidas bajo diferentes tensiones.

Tensión (MPa)	L_0 (mm)	L_f (mm)	S_0 (m ²)	S_f (volumen)(m ²)	S_f (resistividad)(m ²)	ϵ_r (%)
85	102	102,5	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$9,56 \cdot 10^{-8}$	$9,63 \cdot 10^{-8}$	0,7

Tabla 5.3: Longitudes y secciones calculadas según los dos métodos expuestos.

En la Tabla 5.3 se presentan las secciones calculadas por medio de los dos métodos descritos en la anterior sección y el error relativo entre ambos cálculos. El error relativo entre las secciones calculadas por los dos métodos dará una estimación del error cometido en el cambio de resistividad de cada muestra y por lo tanto de la variación en la nanocristalización de cada muestra.

5.3.2.- Ciclos de histéresis

El cálculo del factor desimanador se realizó haciendo las mismas suposiciones que en el capítulo 4 para la muestra recocida sin tensión. Es decir, se considera como factor desimanador a la inversa de la permeabilidad relativa y tiene un valor de $6,8 \cdot 10^{-5}$.

Los ciclos de histéresis de cada muestra, restando el campo desimanador, H_d , en la muestra recocida a 0 MPa, están representados en la Figura 5.13. Se puede observar el efecto de la anisotropía inducida que inclina el ciclo hacia el eje de abscisas.

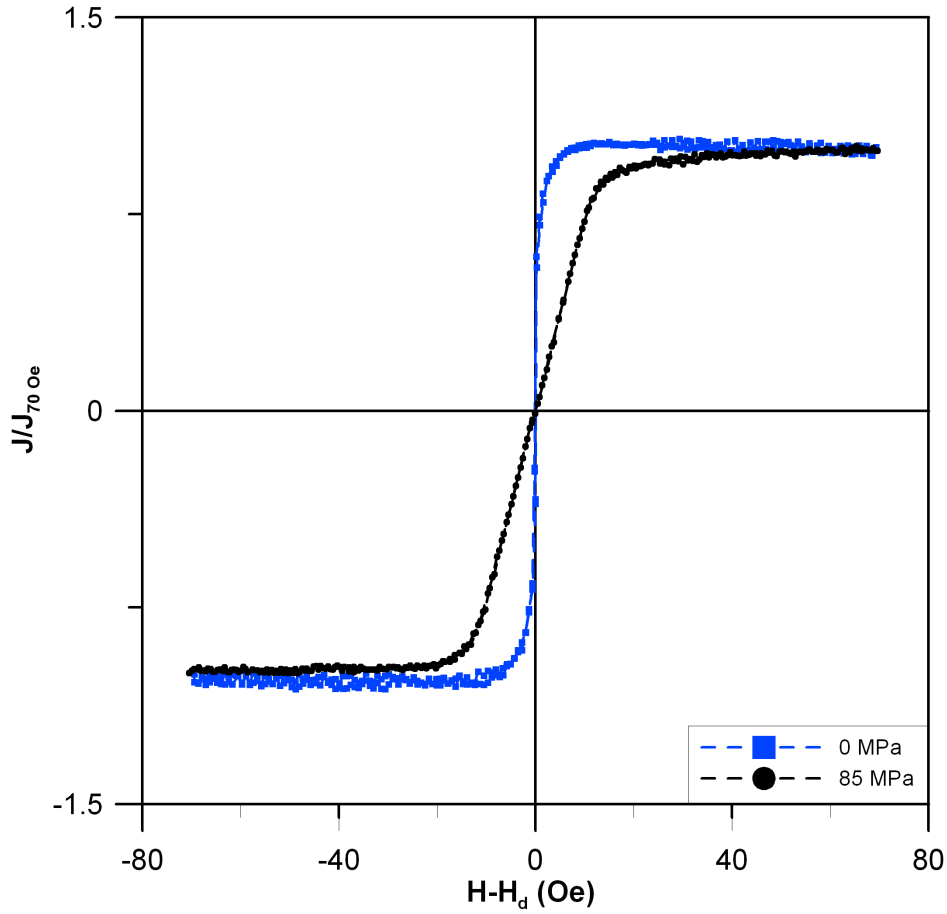


Figura 5.13: Ciclos de histéresis de las muestras recocidas a diferentes tensiones (H_d se considera nulo en la muestra tensionada).

El campo de anisotropía es otra manera de medir la anisotropía inducida durante el tratamiento de recocido con tensión. En la Figura 5.14 se representa la distribución del campo de anisotropía de cada muestra. El campo magnético correspondiente al máximo es el utilizado para calcular la anisotropía.

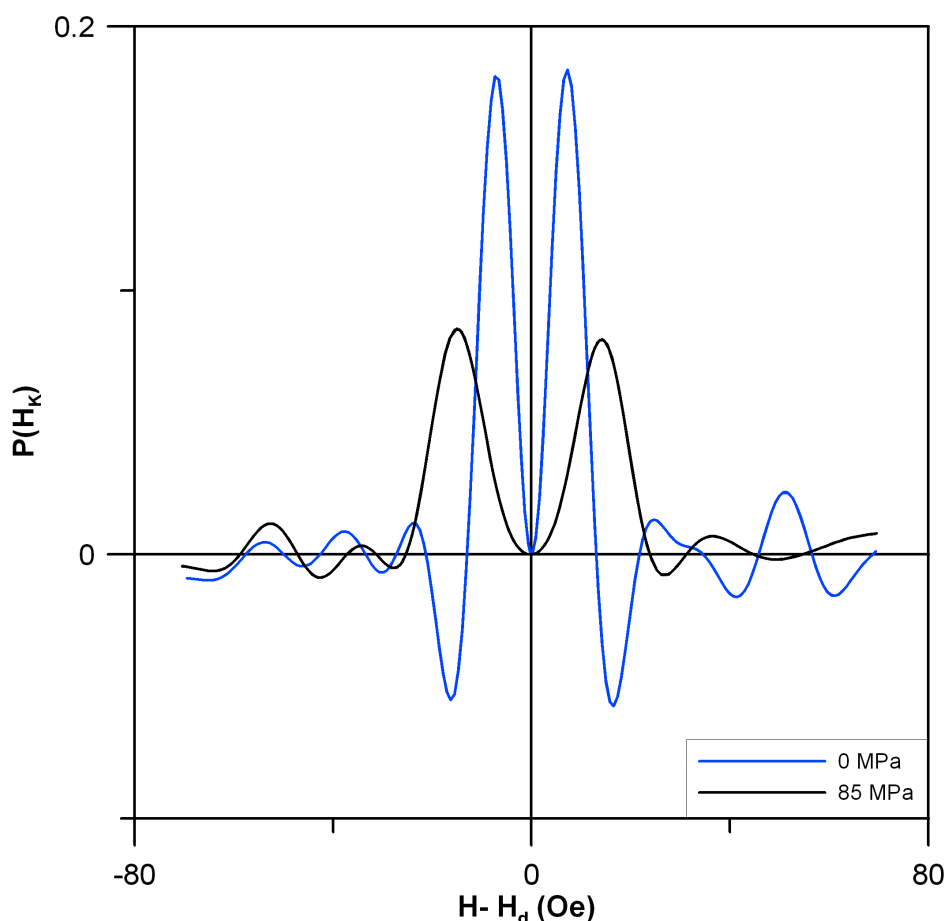


Fig 5.14: Distribución del campo de anisotropía de las muestras (H_d se considera nulo en la muestra tensionada).

Dado que las muestras son muy blandas, y que el campo coercitivo es muy pequeño, la constante de anisotropía K se puede calcular sin necesidad de realizar una desimanación de la muestra para luego hacer una curva de primera imanación. Basta con calcular el área que encierra el ciclo de histéresis en el primer cuadrante con el eje de ordenadas. En la Tabla 5.4 se representan los valores más representativos calculados y medidos a partir de los ciclos de histéresis.

Tensión (MPa)	H_C (mOe)	J_r (T)	J_S (T)	H_k (Oe)	K_{Hk} (J/m ³)	K_S (J/m ³)
0	78	0,232	1,05	7,92	204,9	331
85	42	0,0031	1,16	15,06	692,8	765,2

Tabla 5.4: Propiedades de las muestras medidas y calculadas a partir de los ciclos de histéresis. H_c es el campo coercitivo, J_r es la polarización magnética de remanencia, J_S es la polarización de saturación K_{Hk} es la anisotropía calculada a partir del campo de anisotropía H_k , K_S es la anisotropía calculada según la superficie que encierra el eje de abscisas del primer cuadrante con el ciclo.

En estas muestras es necesaria mucha menos tensión para conseguir anisotropías similares a las obtenidas en estado amorfo. Posiblemente el origen sea la presencia de nanocristales. Los nanocristales crecen orientados en una dirección preferente tal que sus anisotropías afectan a la anisotropía total del material. En el caso del material amorfo la anisotropía provendrá exclusivamente de un ligero ordenamiento a nivel más bien atómico o de los agregados que se han originado.

Se tiene que resaltar el comportamiento magnéticamente blando de la muestra recocida a 0 MPa a pesar de que en el capítulo 4 se demostró que una densidad de corriente de 31 MA/m² es suficiente para que los cristales de FeSi crezcan probablemente por encima de 20 nm y aparezcan trazas de FeB. Para las muestras de esta sección una densidad de corriente menor no fue suficiente para conseguir el segundo pico del cambio de resistencia. La razón de esta diferencia es la anchura de las muestras. En el capítulo 4 eran de 8,3 mm, sin embargo en esta sección las muestras presentadas son de 5 mm. Según el modelo presentado en la sección 3.2.5 cuanto más estrecha sea una muestra menor es la temperatura alcanzada para una misma densidad de corriente. Por esta razón estas muestras sirven de demostración del resultado del modelo matemático presentado.

5.3.3.- Elongación

En la Figura 5.15 se representa la elongación de las muestras dependiendo de la tensión a la que se han visto sometidas. La elongación que aparece en la figura se debe sobre todo a la proporción amorfa que presenta la muestra en las zonas que se encuentran bajo los contactos y que actúan como sumideros de calor impidiendo la nanocristalización en esa zona. La baja elongación incluso en la muestra tensionada son una garantía de la nanocristalización.

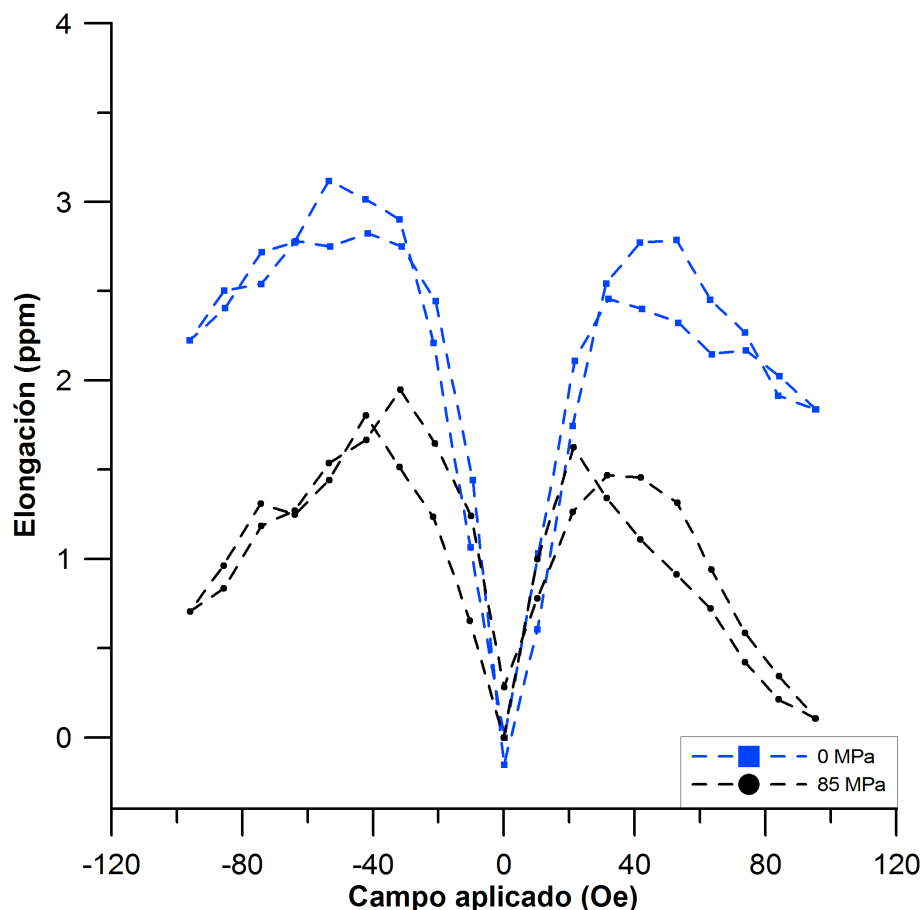


Figura 5.15: Elongación del eje longitudinal de las muestras recocidas bajo distintas tensiones.

5.3.4.- Medidas de permeabilidad y factor de pérdidas

En la Figura 5.16 se representan los términos de la permeabilidad y el factor de pérdidas de ambas muestras para una polarización de 10 mT.

El comportamiento del módulo de la permeabilidad relativa (Figura 5.16a) de la muestra recocida a 0 MPa es parecido al de las muestras de la sección anterior con un cierto acercamiento a una asíntota a la frecuencia máxima. El comportamiento del módulo de la permeabilidad de la muestra recocida a 85 MPa es prácticamente constante. A partir de 100 kHz el valor tiende a subir ligeramente. Puede deberse a un error sistemático del aparato de medida (que no se pudo encontrar) o al comienzo de algún tipo de resonancia. Dado que de todas formas la variación en el valor de la permeabilidad está por debajo del error de la medida, no se tendrá en cuenta en la discusión de resultados.

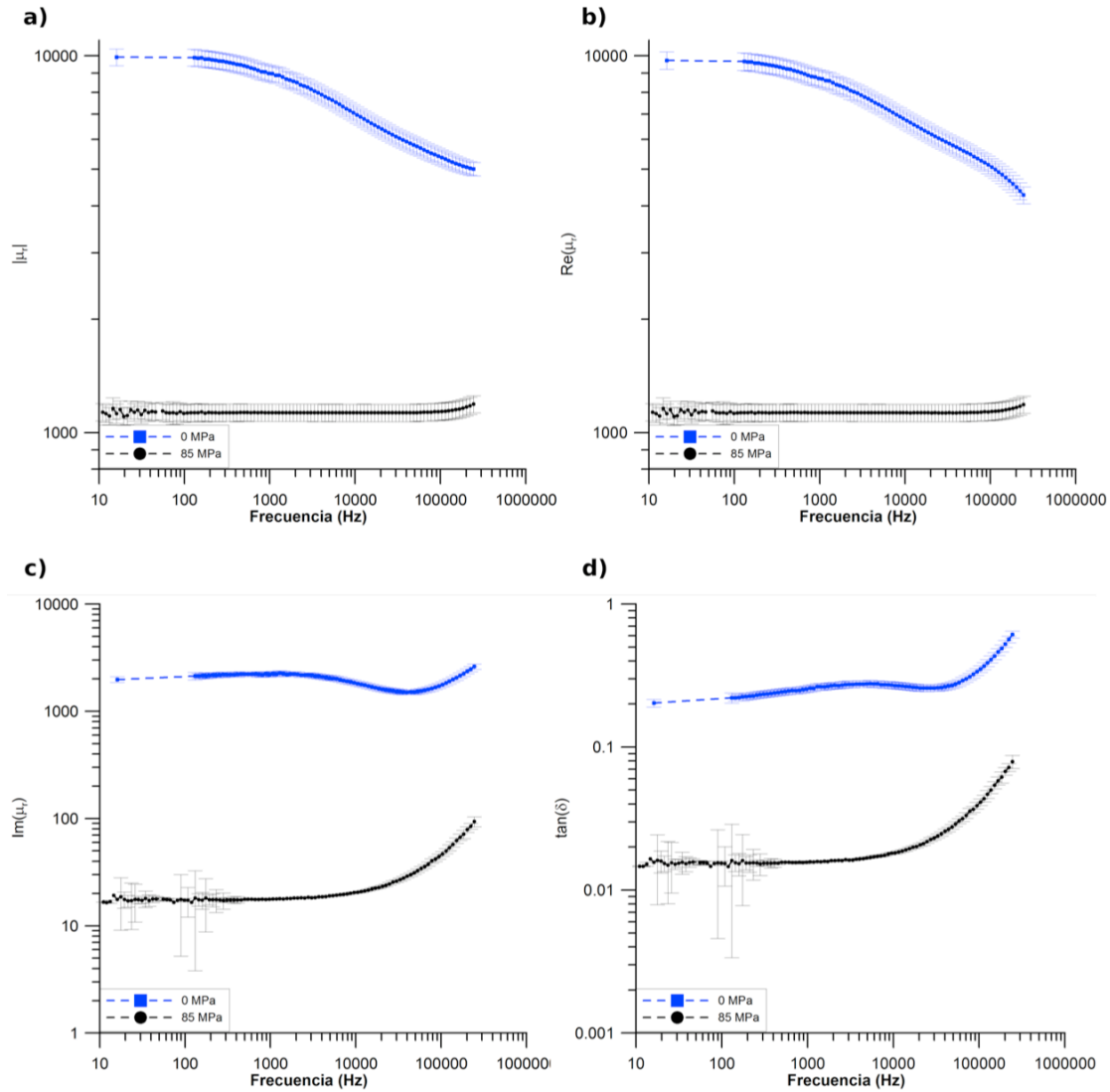


Figura 5.16: a) Módulo de la permeabilidad, b) parte real de la permeabilidad, c) parte imaginaria y d) factor de pérdidas de las muestras recocidas bajo tensión.

El comportamiento de la parte real de la permeabilidad (Figura 5.16b) de la muestra recocida a 0 MPa tiene claramente dos caídas indicando la existencia de dos procesos de imanación. La muestra recocida a 85 MPa presenta un valor prácticamente constante durante todo el rango de frecuencias y su valor es muy parecido al del módulo.

La parte imaginaria (Figura 5.16c) de la muestra recocida a 0 MPa presenta de nuevo un máximo debido a una relajación y una parte directamente proporcional a altas frecuencias. La parte imaginaria de la muestra recocida a 85 MPa es directamente proporcional a la frecuencia de excitación.

Respecto al factor de pérdidas (Figura 5.16d) la muestra no tensionada presenta un comportamiento similar al de la parte imaginaria (salvo por el desplazamiento de la frecuencia del máximo). A partir de 64 kHz es directamente proporcional a la frecuencia. El factor de pérdidas de la muestra tensionada es directamente proporcional a la frecuencia en todo el rango de medida.

5.3.4.1.- Muestra recocida a 0 MPa

La muestra recocida sin tensión tiene claramente dos procesos de imanación que se pueden distinguir en las partes real e imaginaria de la permeabilidad y en el factor de pérdidas. El hecho de que el factor de pérdidas muestre un máximo sólo es compatible con la coexistencia de dos procesos de imanación distintos.

Existe una relajación en la parte imaginaria a baja frecuencia y a partir de 64 kHz se distingue un proceso lineal que parece ser debido a corrientes de Foucault. En la parte imaginaria, el máximo a 1300 Hz debido a la relajación es de 2613. En el factor de pérdidas el máximo es de 0,28 a una frecuencia de 5400 Hz. La parte lineal del factor de pérdidas se puede ajustar por mínimos cuadrados con una pendiente de $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ Hz}^{-1}$. El valor de la permeabilidad relativa en el límite a baja frecuencia es de 9921.

Lo más lógico es considerar que el primer proceso se da por movimiento de paredes y el segundo por rotación de espines. El movimiento de paredes tiene un factor de anomalía que hace que la parte imaginaria crezca de manera más rápida con la frecuencia que en el caso de las rotaciones. Además, los procesos de movimiento de paredes suelen tener una permeabilidad mayor que los procesos de rotación por lo que el valor de θ será también mayor para este caso que para las rotaciones. Por esta razón se considera que el primer máximo en la parte imaginaria y en el factor de pérdidas es debido a movimiento de paredes y la segunda subida de ambos es debida a rotaciones.

En [1-5] se realizaron medidas a un rango mayor de frecuencias con similares resultados. Dependiendo del campo magnético aplicado, (en este trabajo se ha mantenido constante la imanación, no el campo magnético) el primer proceso de movimiento de paredes se hacía más evidente ocultando el segundo. A campos

magnéticos bajos (imanaciones más bajas) los dominios se encuentran anclados y apenas se mueven predominando la imanación por rotaciones. Según se aumenta la imanación los dominios se “desanclan” dando lugar al primer proceso de relajación manteniendo el segundo proceso de rotaciones.

En principio no se puede suponer que ambos procesos tengan la misma susceptibilidad. Se definirá μ_{DP} como la permeabilidad del desplazamiento de paredes y μ_{rot} como la permeabilidad de las rotaciones. Cada uno de los procesos será además ponderado según la cantidad de espines orientados en el sentido del campo magnético y en perpendicular. ε_{DP} será la proporción debida al desplazamiento de paredes y ε_{rot} será la parte debida a rotaciones.

El movimiento de paredes responderá a unas ecuaciones de los tipos (5.26) y (5.27) y el proceso de rotaciones responderá a las ecuaciones (5.16) y (5.17). Por lo tanto las permeabilidades relativa e imaginaria en este caso se podrán describir por las ecuaciones (5.49) y (5.50). Como se ha dicho antes, a partir de 64 kHz, el factor de pérdidas y la parte imaginaria de la permeabilidad son proporcionales a la frecuencia. Se podría hacer un ajuste sólo del factor de pérdidas debido a rotaciones suponiendo que la parte debida al desplazamiento de paredes es despreciable a esa frecuencia. Utilizando (5.20) se obtiene:

$$\tan(\delta) = \mu_{DCrot} \frac{4\pi c^2 \sigma f}{6} \quad (5.53)$$

$\tan(\delta)$ se puede ajustar a una recta $\tan(\delta) = m_{tan} \cdot f + n_{tan}$ (a partir de 64 kHz) con los siguientes resultados:

$$m_{tan} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ Hz}^{-1}$$

$$R^2 = 0,999$$

sustituyendo m_{tan} en (5.53), tomando la resistividad medida por el método de las cuatro puntas $1,366 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ y despejando μ_{DCrot} se obtiene:

$$\mu_{DCrot} = 9415 \cdot \mu_0$$

Sustituyendo este valor en (5.53) se obtiene que $\theta_{rot}=0,8$ a 64 kHz. Este valor indica que la aproximación lineal es muy burda dado que es muy cercana a 1. El hecho de que tanto la parte imaginaria como el factor de pérdidas presenten un ajuste tan bueno a una recta a pesar del elevado valor de θ_{rot} puede significar que el efecto del movimiento de paredes todavía sea notable.

El valor de ε_{rot} se halla conociendo la pendiente de μ'' por encima de 64 kHz, con el valor de μ_{DCrot} . Utilizando las aproximaciones (5.21) y (5.22) μ'' será:

$$\mu'' = \varepsilon_{rot} 4\pi c^2 \mu_{DCrot}^2 \omega f \quad (5.54)$$

La permeabilidad imaginaria a partir de 64 kHz se ajusta a una línea recta por mínimos cuadrados a una función de la forma $\mu'' = m_{im} f + n_{im}$ donde:

$$m_{im} = 0,0059 \text{ Hz}^{-1}$$

$$R^2 = 0,9998$$

introduciendo m_{im} en (5.54) se obtiene que $\varepsilon_{rot}=0,36$.

El valor de la permeabilidad DC debida al desplazamiento de paredes se halla sabiendo que la permeabilidad DC total (considerada como el módulo de la permeabilidad a 11 Hz) es la suma de las dos susceptibilidades, (debida a rotaciones y desplazamiento) ponderadas según la expresión (5.48). Despejando μ_{DCDP} se obtiene:

$$\mu_{DCDP} = 10190 \cdot \mu_0$$

que es muy cercano al obtenido para la permeabilidad de las rotaciones. La mitad de la anchura de los dominios, a , fue calculada de manera que el primer máximo experimental de la permeabilidad imaginaria coincidiera, en frecuencia, con el máximo de la permeabilidad imaginaria teórica. Introduciendo todos los valores en (5.49) y (5.50) se obtienen los resultados en la Figura 5.17. En la Tabla 5.5 se resumen los parámetros más significativos medidos y calculados para poder compararlos.

Parámetro	Teórico	Experimental
μ_{rDC}	9921	9921
μ_{rDCDP}	10190	Sin datos
μ_{rDCrot}	9415	Sin datos
ε_{DP}	0,65	Sin datos
ε_{rot}	0,35	Sin datos
$F_{max\mu''}$ (Hz)	1291	1291
$\mu_r''_{max}$	2975	2240
Máximo $\tan\delta$	0,50	0,28
$F_{max\tan\delta}$ (Hz)	2260	5400
a (mm)	2,2	Sin datos

Tabla 5.5: Datos más relevantes del ajuste teórico y de las medidas para la muestra nanocristalina recocida sin tensión.

Hay que destacar que la anchura de los dominios sería de unos 4,4 mm. Este valor implicaría que la estructura magnética de la muestra fuera prácticamente un único dominio (la anchura total es de 5 mm). El factor de pérdidas (Figura 5.17c) es además muy inferior al calculado. Por estas razones se puede descartar que el proceso de desplazamiento de paredes a baja frecuencia se vea afectado exclusivamente por corrientes de Foucault.

En la Figura 5.17a se observa que la parte real medida tiene una caída mucho menos abrupta de lo que predice el modelo teórico. Este desajuste no se ha podido explicar. Podría ser que la proporción del proceso de imanación por rotaciones tenga mucha mayor importancia de lo que predice el modelo o que la susceptibilidad de las rotaciones sea mucho mayor.

La parte imaginaria medida (Figura 5.17b) tiene una pendiente, a partir de 64 kHz, de $0,0059 \text{ Hz}^{-1}$. A pesar del valor tan elevado de θ_{rot} el ajuste a una recta de los puntos es muy bueno. La pendiente teórica a partir de 64 kHz es de $0,0035 \text{ Hz}^{-1}$ y $R^2=0,996$. El valor de la pendiente calculada teóricamente es un 59 % del valor experimental. La linealidad de la parte imaginaria experimental implicaría que la susceptibilidad DC de las rotaciones es menor de lo que se ha determinado teóricamente

y su proporción en el proceso de imanación es aún mayor de lo calculado (aunque el valor de ε_{rot} se ha calculado a partir de esta misma pendiente experimental). Sin embargo la linealidad de la parte imaginaria es contradictoria con el hecho de que la parte real de la permeabilidad no sea constante.

El valor calculado de la pendiente del factor de pérdidas a partir de 64 kHz es $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ Hz}^{-1}$ con un valor de R^2 de 0,9999. La pendiente calculada es un 83 % de la pendiente medida (ver Figura 5.17c). Sin embargo en ambos casos la linealidad es clara.

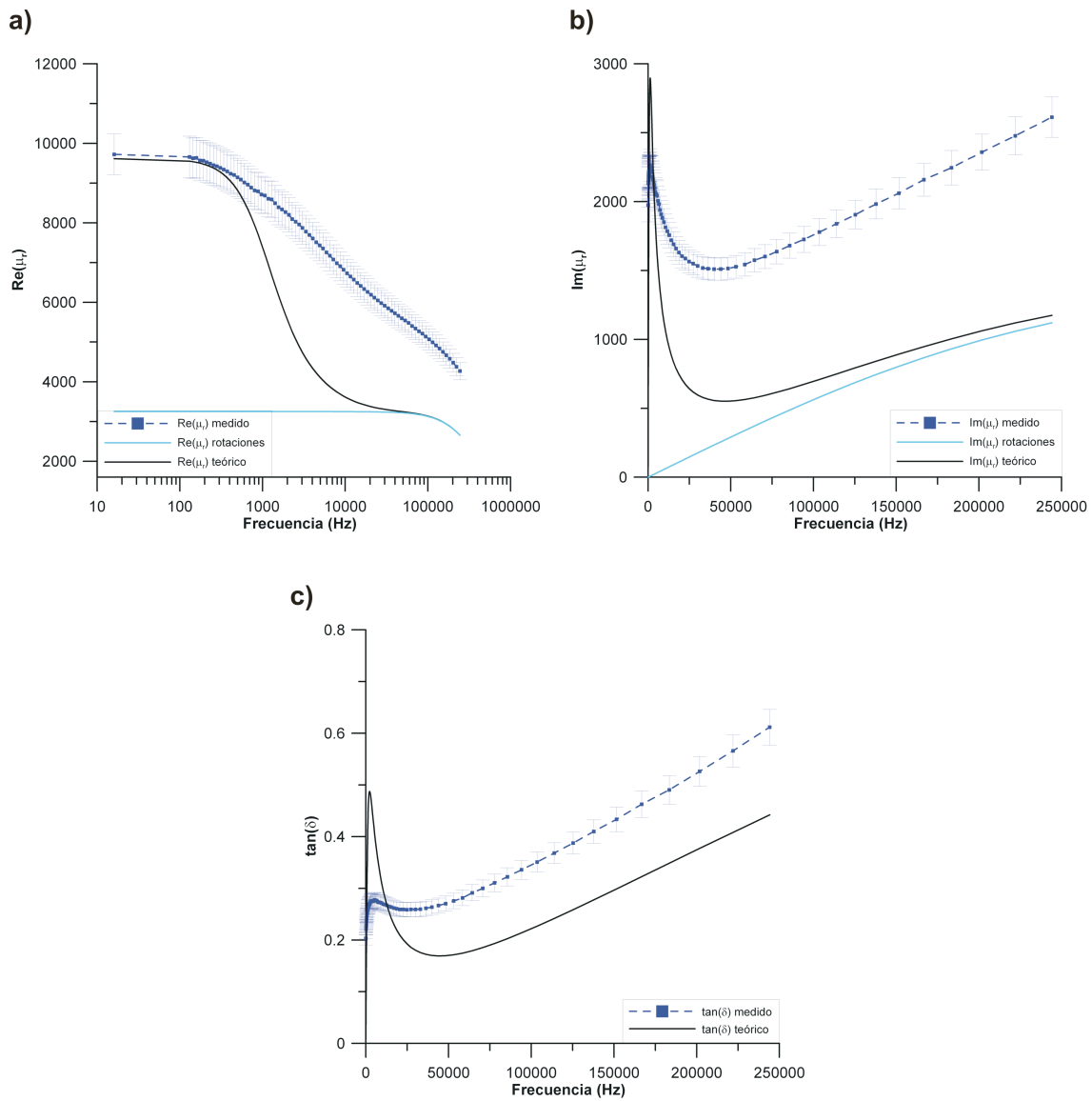


Figura 5.17: Muestra nanocristalina recocida bajo 0 MPa: a) parte real de la permeabilidad relativa y su ajuste teórico, b) parte imaginaria y c) factor de pérdidas.

Por todas las contradicciones indicadas, se puede también descartar que el segundo proceso de imanación por rotaciones tenga lugar en esta muestra.

Otra posibilidad es que coexistan dos tipos de desplazamiento de paredes. El proceso a baja frecuencia serían paredes amortiguadas por los defectos existentes en la muestra, cumpliendo las ecuaciones (5.10) y (5.11). El segundo proceso podría ser debido a desplazamiento de paredes amortiguadas por corrientes de Foucault. Así pues las componentes de la permeabilidad relativa vendrían dadas por las ecuaciones:

$$\mu'_r = \frac{1}{\mu_0} \left[\left(\frac{\varepsilon_{def} \mu_{DCdef}}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) + 2\varepsilon_{DF} \mu_{DCDF} \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1} \right] \quad (5.55)$$

$$\mu''_r = \frac{1}{\mu_0} \left[\left(\frac{\varepsilon_{def} \mu_{DCdef} \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) + \frac{2\varepsilon_{DF} \mu_{DCDF} a \theta_{DF}^2}{\pi c} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \coth\left(\frac{(2n+1)\pi a}{2c}\right) C_{2n+1} \right] \quad (5.56)$$

donde ε_{def} es la proporción de imanación por defectos con permeabilidad μ_{DCdef} y ε_{DF} es la proporción de imanación amortiguada por corrientes de Foucault con permeabilidad μ_{DCDF} . Con los datos de la Figura 5.16 no es posible obtener todos los parámetros necesarios para poder comparar las ecuaciones (5.55) y (5.56) con los valores experimentales. Sin embargo sí es posible hacer una estimación de lo que ocurriría para algunos valores posibles:

1. Los dos procesos no podrían tener la misma permeabilidad DC. El valor de ésta sería el correspondiente a $\mu(11 \text{ Hz})$, $9921 \cdot \mu_0$. Para este valor de μ_{DC} el factor de anomalía en el proceso de imanación a alta frecuencia sería de 0,95. Este valor es imposible porque significaría que el desplazamiento de paredes daría lugar a pérdidas menores (o prácticamente iguales) que un proceso de imanación clásico. Por eso se considerará que hay dos tipos de paredes distintas desplazándose con diferentes permeabilidades.
2. En el proceso a alta frecuencia, que ahora se supone debido al desplazamiento de paredes amortiguado por corrientes de Foucault, la linealidad de la parte imaginaria de la permeabilidad y del factor de pérdidas dependen del factor de anomalía η_p , y del valor de la permeabilidad DC del proceso de imanación. Teniendo en cuenta la relación (5.29) se deduce que el máximo valor de la

permeabilidad DC del segundo proceso sería, precisamente, el valor de la permeabilidad DC para rotaciones (dado que el valor de la permeabilidad DC sería inversamente proporcional al factor de anomalía). El valor mínimo de la proporción debida a corrientes de Foucault, ε_{DF} , será por tanto también el mismo que el calculado anteriormente para un caso de rotaciones, ε_{rot} .

3. Como consecuencia el valor máximo de la proporción debida al desplazamiento de paredes amortiguado por defectos sería $\varepsilon_{def} = 1 - \varepsilon_{DF}$. El mínimo de la permeabilidad DC del proceso a baja frecuencia será el valor de la permeabilidad DC calculada anteriormente.
4. Un valor menor de la permeabilidad DC del proceso a alta frecuencia sería compatible con la linealidad de la parte imaginaria de la permeabilidad y del factor de pérdidas. Sin embargo la caída de la parte real a alta frecuencia debida a un segundo proceso de imanación es clara (Figura 5.17a). Esto es incompatible con un comportamiento tan lineal de ambos.
5. Si se observa cuidadosamente la Figura 5.17a y se extiende una línea de

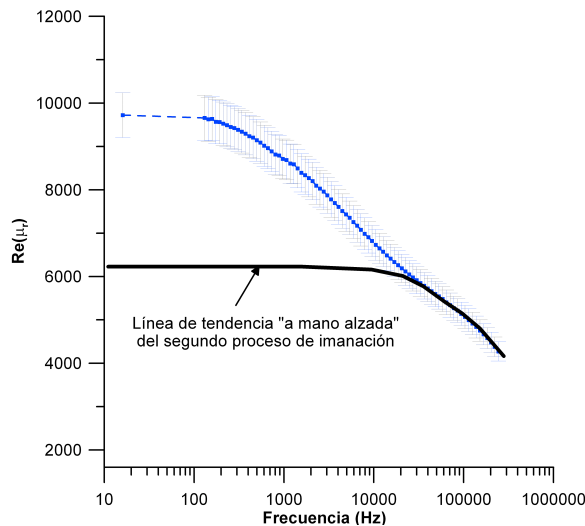


Figura 5.18: Línea de tendencia “a mano alzada” del proceso de imanación por desplazamiento de paredes amortiguado por corrientes de Foucault

tendencia (Figura 5.18), se observa que el segundo proceso tiene un valor inicial de $Re(\mu_r)$ de unos 6200. Este valor se puede aproximar a $\varepsilon_{DF} \cdot \mu_{rDCDF}$. Conociendo el valor máximo de μ_{DCDF} y el mínimo de ε_{DF} se puede estimar un intervalo de valores para ambos parámetros. Con esta estimación, se pueden

además estimar los intervalos posibles para todos los demás parámetros, incluido el factor de anomalía y, utilizando la expresión (5.30), el valor de la mitad de la anchura de dominio, a . Los datos se presentan en la Tabla 5.6.

	Mínimo	Máximo
ε_{DF}	0,66	1
ε_{def}	0	0,34
μ_{rDCDF}	6200	9415
μ_{rDCdef}	10190	∞
η_p	1	1,518
a	0	$8 \cdot 10^{-6}$ m

Tabla 5.6: Extremos de valores posibles suponiendo $\mu_{rDCDF}=6200$.

Si se aplican valores entre los intervalos dados, se obtienen ajustes aceptables de la parte imaginaria y del factor de pérdidas. Como ejemplo se tomarán un valor de ε_{DF} de 0,88 y ε_{def} será de 0,12. Con estos valores de las proporciones debidas a Foucault y defectos se obtienen los resultados expresados en la Tabla 5.7.

Parámetro	Valor
ε_{DF}	0,88
ε_{def}	0,12
μ_{rDCDF}	7050
μ_{rDCdef}	31000
a	$6 \cdot 10^{-6}$ m
$F_{max\mu''}$ (Hz)	1291
$\mu_r''_{max}$	2240
$\mu_r''_{teórmax}$	1875
$\tan\delta_{Máx}$	0,28
$\tan\delta_{Máxteór}$	0,86
$F_{max\tan\delta}$ (Hz)	5400
$F_{max\tan\delta teór}$	3350

Tabla 5.7: Valores supuestos para el caso de que $\varepsilon_{DF}=0,88$.

En la Figura 5.19, se representan los ajustes teóricos teniendo en cuenta las ecuaciones (5.55), (5.56), introduciendo los datos de la Tabla 5.7.

De nuevo es la parte real de la permeabilidad la que peor ajuste presenta (Figura 5.19a). En este caso la parte real es demasiado elevada a alta frecuencia y su caída es demasiado poco abrupta.

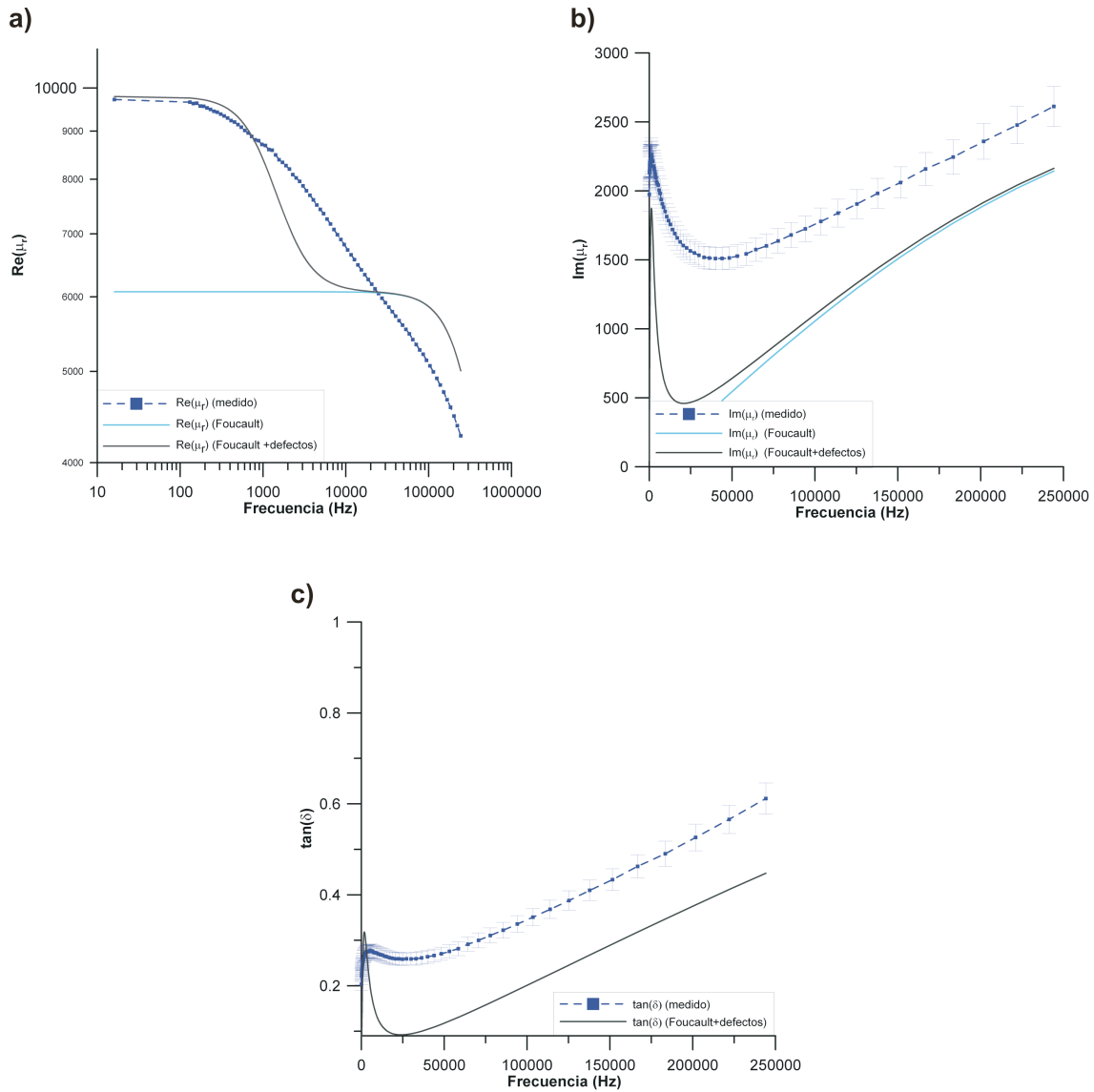


Figura 5.19: Muestra nanocristalina recocida bajo 0 MPa y ajuste teórico suponiendo los datos de la Tabla 5.7: a) parte real de la permeabilidad relativa y su ajuste teórico a (5.55), b) parte imaginaria y ajuste a (5.56) y c) factor de pérdidas y su ajuste teórico.

Por todas estas razones no parece posible que los procesos de imanación presentes en estas muestras se puedan explicar con los modelos actuales. El recocido

por efecto Joule y/o la estructura nanocristalina del material parecen afectar al proceso de imanación.

5.3.4.2.- Muestra recocida a 85 MPa

La muestra recocida bajo tensión de 85 MPa muestra un proceso de imanación de tipo clásico. La parte real y el módulo de la permeabilidad son prácticamente constantes. Se observa un ligero aumento de ambas a alta frecuencia probablemente debido al inicio de una resonancia. De todas formas no se tratará de ajustar esta resonancia porque el aumento no es significativo al ser menor que las barras de error de la medida.

La parte imaginaria y el factor de pérdidas son directamente proporcionales a la frecuencia de excitación del campo magnético. Por esta razón todo el proceso de imanación puede ser descrito por (5.16) y (5.17). El valor máximo de θ^2 es de 0,32, luego las aproximaciones (5.19) y (5.20) también son válidas para todo el rango de frecuencias. Tanto el factor de pérdidas como la parte imaginaria comienzan a un valor distinto de cero que corresponde con la parte debida a la histéresis de la muestra.

Haciendo el ajuste del factor de pérdidas por mínimos cuadrados se obtiene la pendiente $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ Hz}^{-1}$. El valor teórico sería de $2,2 \cdot 10^{-7} \text{ Hz}^{-1}$. Esto es una desviación del 16 % del valor medido con respecto al valor teórico. El origen de la desviación significa que las pérdidas medidas son ligeramente superiores a las pérdidas teóricas. Para mejorar el ajuste de μ_r'' se considera un término independiente correspondiente al primer valor medido de la permeabilidad imaginaria a 11 Hz según la expresión que corresponde con las pérdidas por histéresis:

$$\mu_r'' = \frac{\theta^2}{6} \mu_{DC} + \mu_r''(11\text{Hz}) \quad (5.57)$$

En la Figura 5.20 se representan los resultados del ajuste y de las medidas realizadas.

La muestra amorfa recocida bajo 427 MPa tiene una constante de anisotropía de $1075,3 \text{ J/m}^3$, y la muestra nanocristalina recocida bajo 85 MPa tiene una constante de anisotropía similar, $765,2 \text{ J/m}^3$. Esto implica que las muestras amorfas de Vitroperm® con anisotropía inducida son mucho más susceptibles a un proceso de imanación por movimiento de paredes que las muestras nanocristalinas incluso para el caso en que la anisotropía inducida sea mayor. Como ya se ha comentado antes, el ordenamiento de los nanocristales de una forma no aleatoria durante el recocido afectará al modelo de anisotropía aleatoria de una forma mucho más importante que el ordenamiento de pequeños grupos atómicos en el caso de un material amorfo.

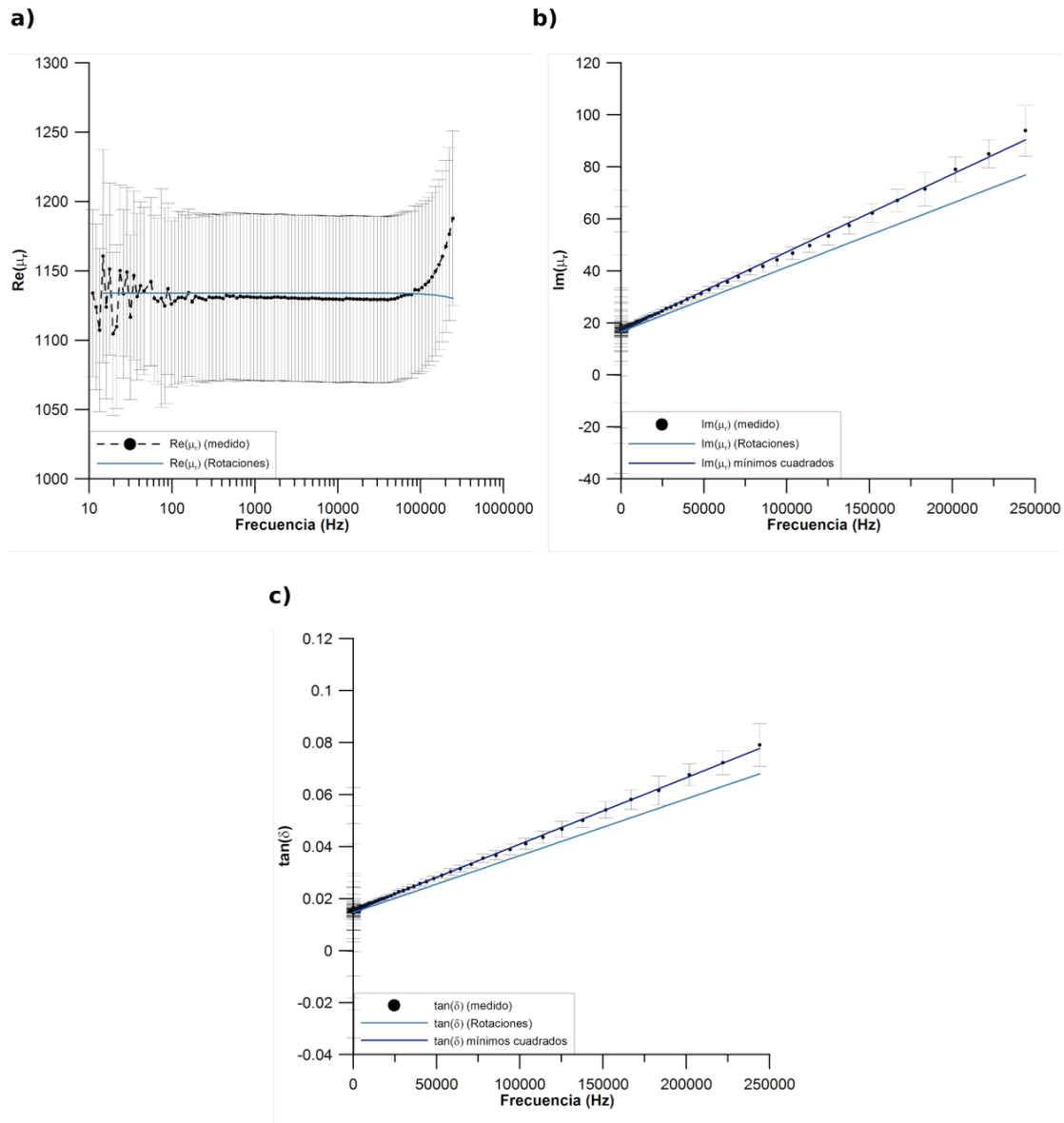


Figura 5.20: Muestra nanocristalina recocida bajo 85 MPa: a) parte real de la permeabilidad relativa y su ajuste teórico, b) parte imaginaria y c) factor de pérdidas.

En [11-14], no se pudieron explicar los comportamientos para muestras en forma de hilos con los dominios orientados transversalmente al campo aplicado. En este caso los dominios también están orientados en dirección transversal al campo y el proceso de imanación es claramente clásico, es decir, contrario a lo publicado en [11-14]. Esto hace suponer que el proceso de imanación en hilos es diferente del proceso de imanación en las cintas de materiales nanocristalinos.

5.4.- CONCLUSIONES

Las muestras amorfas (con agregados) necesitan mayores tensiones para alcanzar la misma anisotropía inducida que las muestras nanocristalinas. Esto se debe a que la fase amorfa presenta ordenamiento a nivel atómico mientras que las muestras nanocristalinas tienen reordenamientos a nivel nanocristalino. Además las muestras amorfas recocidas bajo tensión tienen un ciclo de histéresis en el que hay dominios de cierre y rotación de espines. El efecto de estos dominios de cierre es muy notable en las muestras amorfas presentadas.

La muestra amorfa (con agregados) recocida bajo tensión presenta el mismo proceso de imanación a baja frecuencia que la muestra amorfa recocida libre de tensión. Los resultados de la última se pueden explicar por la coexistencia de desplazamiento de paredes y rotaciones aunque no se ha podido precisar, con los datos obtenidos, en qué proporción se da cada proceso. Dada la similitud de los resultados se puede suponer que los procesos que se dan en la muestra recocida sin tensión se deben al mismo origen.

La muestra nanocristalizada sin tensión presenta una relajación en la parte imaginaria de la permeabilidad y en el factor de pérdidas a baja frecuencia y una dependencia lineal de ambas a frecuencias superiores a 64 kHz. Se ha tratado de explicar como la suma de un proceso de desplazamiento de paredes y rotación de espines, y como la suma de un proceso de desplazamiento de paredes amortiguado por defectos del material y otro amortiguado por corrientes de Foucault. Ninguna de estas dos opciones ha dado un buen ajuste, por lo que parece que, bien sea por la estructura nanocristalina o por el tratamiento de recocido, hay algún tipo de proceso de imanación diferente de los descritos. El hecho de que la susceptibilidad de la muestra nanocristalina sea mucho mayor que la de las muestras con agregados hace que la

relajación ocurra a menor frecuencia. Sin embargo no se puede descartar que el proceso de imanación sea el mismo tanto en las muestras con agregados como en la muestra nanocrystalina.

La muestra nanocrystalina recocida bajo tensión concuerda con el modelo clásico, dando lugar a una relación de la parte imaginaria y del factor de pérdidas directamente proporcional a la frecuencia de excitación. El ajuste es adecuado y por lo tanto se puede suponer que no hay desplazamiento de paredes notable.

No se ha observado ningún resultado similar a los obtenidos por Chen et al. [11-14] para hilos amorfos. Aunque en la muestra nanocrystalina hay discordancia con los modelos planteados, ésta no parece afectar al factor de anomalía sino más bien al factor de pérdidas y a la parte real de la imanación. En el caso de la muestra nanocrystalina recocida bajo tensión no se han observado desviaciones tan importantes como las descritas en los artículos mencionados. Por esto se puede suponer que el proceso de imanación en hilos es diferente y es la geometría de la muestra el origen de la discordancia con los resultados de [11-14].

Referencias

- [1]-J. Kravčák, R. Varga, P. Vojtaník, Act. Phys Pol. A **113(1)**, p. 43, (2008).
- [2]-H. Liu, C. Yin, X. Miao, Z. Han, D. Wang, Y. Du, J. All. Comp. **466**, p. 246 (2008).
- [3]- R. Sato Turtelli, R. Grössinger, C. Kussbach, J. App. Phys. **83(3)**, p. 1581 (1998).
- [4]- R. Valenzuela, J. T. S. Irvine, J. Appl. Phys. **72(4)**, p. 1486 (1992).
- [5]-G. P. Vella-Coleiro, D. H. Smith, L. G. Van Uitert, J. Appl. Phys. **43(5)**, p. 2428 (1972).
- [6]- D. X. Chen, J. L. Muñoz, IEEE Trans. Mag. **33(3)** p. 2230 (1997).
- [7]- K. M. Polivanov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz, **16** p. 446 (1952).
- [8]-J. E. L. Bishop, P. G. Collar, E. W. Lee, J. Phys D: Appl. Phys. **4**, p.1221 (1971).
- [9]- J. E. L. Bishop, J. Phys D: Appl. Phys. **4**, p.1235 (1971).
- [10]-R. H. Pry, C. P. Bean, J. Appl. Phys. **29**, p. 532 (1958).
- [11]- D. X. Chen, L. Pascual, Y. F. Li, J. Magn. Magn. Mater. **218**, p. L5 (2000).
- [12]-D. X. Chen, L. Pascual, Phil. Mag. B, **82(12)** p. 1315 (2002).
- [13]-D. X. Chen, J. Appl. Phys. **104**, p. 033915-1 (2008).
- [14]-D. X. Chen, App. Phys. Lett., **88**, p. 172505-1 (2006).
- [15]- P. Allia, P. Tiberto, M. Baricco, M. Knobel, F. Vinai, Phil Mag. B **68(6)**, 853 (1993).

REFERENCIAS

[16]- J. M. Barandiaran, M. Vázquez, A. Hernando. J. Gonzalez, G. Rivero, IEEE Trans. Mag. **25(5)**, p. 3330 (1989).

Capítulo 6

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

6.1.- CONCLUSIONES

En este trabajo se han estudiado los recocidos por efecto Joule de muestras de Vitroperm[®]. En el capítulo 3 se comenzó por un estudio teórico de la distribución de temperatura en las muestras dependiendo de las condiciones ambientales a las que se realiza el recocido, de las propiedades termofísicas del material y de la geometría. En el capítulo 4 se deciden las condiciones ambientales de recocido óptimas para las instalaciones de que se dispone. Una vez determinadas, se explican las características magnéticas dependiendo de la densidad de corriente aplicada. En el capítulo 5 se pasa a inducir anisotropías a muestras recocidas de forma que generen agregados, y a muestras nanocristalinas. El estudio de la permeabilidad en función de la frecuencia del campo magnético aplicado da resultados que, excepto para muestras nanocristalinas con anisotropía transversal elevada, no se han podido explicar según los modelos existentes.

6.1.1.- Modelo de temperatura en recocidos por efecto Joule

Dependiendo de las condiciones ambientales:

- Muestras recocidas en vacío:

La temperatura alcanzada se distribuye de manera muy homogénea en toda la muestra (excepto en los contactos que actúan de sumideros de calor). En el rango de temperaturas necesarias para la nanocristalización, la diferencia de temperaturas en muestras de 8,3 mm de anchura es de unos pocos grados K. Como el medio absorbe muy poco calor de la muestra, la temperatura alcanzada es elevada, para una misma densidad de corriente, en comparación con las otras condiciones ambientales.

- Muestras recocidas en condiciones de convección libre:

La temperatura alcanzada se distribuye de manera menos homogénea que en el caso anterior debido al efecto del gas sobre los laterales (de un grosor muy

pequeño, de solo 20 μm), que tienen una inercia térmica muy baja. En el rango de temperaturas necesarias para la nanocrystalización, la diferencia de temperatura en la anchura de muestras de 8,3 mm de anchura es de decenas de grados K.

- Muestras recocidas en condiciones de flujo laminar:

La distribución de temperatura es muy inhomogénea en la anchura de la muestra. En el rango de temperaturas necesarias para la nanocrystalización, las diferencias de temperatura en una anchura de 8,3 mm es de cientos de grados K. Esta diferencia de temperatura puede originar muestras magnéticamente bifásicas.

- Muestras recocidas en condiciones de flujo turbulento:

La distribución de temperatura es parecida a la de la muestra recocida en condiciones de convección libre. Debido a que el ambiente obtiene mucho calor de la muestra, la temperatura alcanzada para una misma densidad de corriente es la menor de todas las condiciones ambientales.

Este estudio teórico se pudo comprobar experimentalmente preparando muestras en las condiciones de convección natural, flujo laminar y flujo turbulento. Los resultados magnéticos y estructurales de las muestras coinciden con los predichos teóricamente. Las condiciones ambientales del recocido pueden cambiar drásticamente las propiedades estructurales y magnéticas del material dando lugar a resultados incluso magnéticamente antagónicos para una misma densidad de corriente.

Los efectos en la distribución de temperatura de las propiedades termofísicas no se pudieron demostrar porque se supusieron unos materiales ficticios con el objetivo de ilustrar efectos extremos de cada una de las propiedades que entran en juego durante el recocido. Los efectos de cada una de las propiedades termofísicas son:

- Constante térmica de la resistividad:

La distribución de temperatura será más homogénea cuanto menor sea la constante térmica de resistividad. Cuanto mayor es la temperatura mayor es la resistividad de la muestra, y por tanto mayor el calor generado. Por eso si hay variaciones de temperatura dentro de la misma muestra, éstas se verían acentuadas por una elevada constante térmica de la resistividad.

- Conductividad térmica:

Cuanto mayor sea la conductividad térmica, mayor será la homogeneidad térmica de la muestra. La conductividad térmica tiene el efecto de transmitir el calor dentro de la muestra, homogeneizando la temperatura.

La geometría del material también afecta a la distribución de temperatura. Cuanto más estrecha sea una muestra, menos inercia térmica presenta necesitando densidades de corriente mayores para obtener la misma temperatura que muestras anchas. Al estar los bordes más cerca, la temperatura no tiene suficiente espacio para alcanzar grandes diferencias entre el centro y los bordes. Por eso las muestras más estrechas presentan distribuciones de temperatura más homogéneas. En el capítulo 5 se observó que, debido a la menor inercia térmica, es necesaria una densidad de corriente mayor para la nanocrystalización de muestras de 5 mm, que para las muestras de 8,3 mm presentadas en los capítulos 3 y 4. Por lo tanto las condiciones ambientales más deseables para obtener muestras homogéneamente nanocrystalizadas serán las de vacío con muestras estrechas, de baja constante térmica de la resistividad y elevada conductividad térmica.

6.1.2.- Características magnéticas y estructurales de los recocidos por efecto Joule en función de la densidad de corriente aplicada

Las muestras recocidas en una sobrepresión de 20 mbar de gas estático (condiciones de convección libre), presentan cuatro estados cristalinos diferenciados según la densidad de corriente aplicada durante 60 s:

1. Estado amorfo: De 0 a 20 MA/m² la resistencia durante el recocido se caracteriza por ser proporcional a la temperatura alcanzada. Esto indica que el material es todavía amorfo habiendo como mucho relajaciones estructurales. Las propiedades magnéticas son prácticamente las mismas que las del precursor amorfo.
2. Formación de agregados: De 21 a 25 MA/m² la resistencia durante el recocido presenta un máximo debido a una reacción exotérmica. Esta reacción es indicativa de la aparición de agregados atómicos. La muestra sigue mostrando un perfil de la imanación a 20 kOe en función de la temperatura típicamente amorfo. La existencia de agregados se demostró también para recocidos tradicionales. Se recoció una muestra a una temperatura cercana a la de nanocrystalización (como lo es la temperatura de los recocidos en este rango de densidades de corriente) y, a la temperatura de Curie de la fase amorfa, aparecía un cierto superparamagnetismo generado por los agregados. Los agregados atómicos generan unas muestras magnéticamente más blandas y una elongación menor que la magnetostricción de la fase amorfa.
3. Nanocrystalización de FeSi: De 25 a 31 MA/m². Aparecen dos máximos en la resistencia durante el recocido. El primer máximo se debe a la generación de agregados y el segundo se debe a la aparición de nanocrystalales de FeSi. Las propiedades magnéticas alcanzan sus características más blandas.
4. Crecimiento de FeSi y aparición de FeB: La resistencia durante el recocido no se diferencia de la de la fase anterior. Sin embargo el perfil de la imanación a 20 kOe en función de la temperatura indica ya la existencia de una fase de FeB. Las propiedades magnéticas pasan a ser mucho más duras. La elevada imanación de remanencia indica que los crystalales tienen una cierta orientación preferente de su anisotropía en el eje longitudinal.

En las propiedades magnéticas de las muestras presentadas no se pudo observar ninguna diferencia clara con respecto a los materiales recocidos por el método tradicional.

6.1.3.- Inducción de anisotropía por medio de tensión mecánica en muestras con agregados y nanocristalinas

El efecto de la tensión longitudinal es el de aumentar la anisotropía transversal. En las muestras con agregados se sigue teniendo una pequeña histéresis debida a dominios de cierre que se traduce en una proporción del proceso de imanación por desplazamiento de paredes. La anisotropía inducida en las muestras nanocristalinas hace que prácticamente no haya dominios de cierre y el proceso de imanación sea prácticamente por rotación de espines. Además la anisotropía inducida es prácticamente la misma para tensiones mucho menores que en las muestras con agregados.

La razón de esta diferencia puede ser que en las muestras con agregados la anisotropía se induzca por ordenamiento atómico y en la muestra nanocristalina los cristales se deformen y además haya ordenamiento.

La respuesta de la permeabilidad en función de la frecuencia de imanación de la muestra con agregados presenta dos procesos de imanación. La principal prueba es la existencia de un máximo relativo en el factor de pérdidas. Dadas las características magnéticas de la muestra (histéresis, magnetostricción, constante de anisotropía) se deduce que al menos uno de los procesos debe de provenir de rotaciones. Debido a que las rotaciones tienen una permeabilidad DC más baja que los procesos de desplazamiento de paredes, el proceso a alta frecuencia es por rotaciones. El proceso a baja frecuencia será por desplazamiento de las paredes provenientes de los dominios de cierre porque la permeabilidad DC de estos materiales es mucho mayor. Este desplazamiento estará amortiguado por defectos estructurales o por corrientes de Foucault.

La permeabilidad de la muestra nanocristalina presenta un comportamiento de imanación típicamente clásico. La parte real de la permeabilidad es constante y la parte imaginaria y el factor de pérdidas son proporcionales a la frecuencia de imanación. Este resultado contradice los resultados de Chen et al. [1-4] para muestras con dominios supuestamente orientados perpendicularmente al campo magnético aplicado. Esto sugiere que puede ser la forma de la muestra la que implica un proceso de imanación diferente en hilos del proceso de imanación de cintas.

6.1.4.- Propiedades dinámicas de la permeabilidad de muestras con agregados y nanocristalinas sin anisotropía inducida

La permeabilidad de la muestra con agregados recocida sin tensión tiene un perfil muy parecido al de la muestra recocida con tensión descrita en la sección anterior por lo que los procesos de imanación parecen los mismos en ambas muestras. La única diferencia es que en esta muestra los valores de la permeabilidad son mayores debido a que en este caso predominará el desplazamiento de paredes. De los datos obtenidos no es posible concluir si el amortiguamiento del desplazamiento de paredes proviene de defectos estructurales o de corrientes de Foucault.

La muestra nanocristalina presenta también dos procesos de imanación como demuestra la existencia de un máximo relativo del factor de pérdidas. El proceso a baja frecuencia tiene que ser debido a desplazamiento de paredes amortiguado por los defectos estructurales. El proceso a alta frecuencia no se ajusta a rotaciones, y resulta complicado ajustar todos los parámetros de la permeabilidad y del factor de pérdidas a un proceso de imanación amortiguado por corrientes de Foucault.

Como se ha podido observar, no se han encontrado desajustes para el mismo tipo de anisotropía que las utilizadas en [1-4]. Sin embargo, sí se han encontrado discordancias con los modelos teóricos para una muestra sin anisotropías transversales.

6.2.- TRABAJO FUTURO

Durante la realización de este trabajo se han encontrado dificultades en la realización del modelo teórico de la temperatura del capítulo 3. Como se ve en el apéndice B, no ha sido posible encontrar una fórmula completamente válida para determinar las constantes de intercambio de calor en convección libre para materiales de las dimensiones $8,3 \times 100 \times 0,02 \text{ mm}^3$. Por eso ha sido necesario utilizar una aproximación. Dada la tendencia actual de miniaturizar, sería de mucho interés estudiar a fondo el intercambio de calor con estructuras más pequeñas.

Desde un punto de vista más específico del magnetismo de materiales, es el capítulo 5 el que da los resultados más difíciles de explicar y requiere un tratamiento más profundo. En particular las siguientes preguntas no han sido respondidas de manera concluyente:

-¿Por qué para una anisotropía inducida similar el proceso de imanación del material amorfo es tan distinto (y no ajustable al modelo clásico) del material nanocristalino?

-¿Qué procesos de imanación se dan en los materiales amorfos? ¿Está el desplazamiento de paredes amortiguado por defectos estructurales o por corrientes de Foucault? ¿Es, como se ha supuesto, el proceso a alta frecuencia por rotación de espines, o es parecido al de las muestras nanocristalinas?

-¿Qué procesos de imanación se dan en el material nanocristalino libre de tensión? ¿Se debe la relajación a un proceso mixto de rotaciones y desplazamiento de paredes, o a dos tipos distintos de desplazamientos? ¿Por qué no se obtienen ajustes teóricos claros?

Las respuestas a estas preguntas no son sencillas a partir de las medidas realizadas. Respecto a los materiales amorfos con agregados, sería necesario realizar un estudio teórico y experimental del efecto de los agregados en la distribución de dominios. Los procesos de imanación que ocurren en los materiales amorfos presentados parecen provenir de un proceso mixto de rotación de espines y desplazamiento de paredes. Por medio de microscopía Kerr o técnica Bitter se podría determinar la orientación y forma de los dominios además de la distancia que los separa para poder calcular el factor de anomalía η_p . De esta manera se puede observar la importancia que tienen los dominios de cierre en todo el proceso de imanación (determinando si es un proceso mixto) o si, por el contrario, todo el proceso de imanación se da, en muestras tensionadas y no tensionadas, únicamente por desplazamiento de paredes.

Aumentar el rango de frecuencias de medida también daría información sobre el origen de la relajación. Se puede esperar que el comportamiento sea parecido al de la

muestra nanocristalina (con dos caídas mejor diferenciadas en la parte real de la permeabilidad) y con una segunda parte ascendente en la parte imaginaria, que alcanzaría un máximo. La forma de caída después de la frecuencia del máximo, en la parte imaginaria y la caída (o no) del factor de pérdidas después del segundo máximo, podría dar una información limpia del segundo proceso de imanación.

Estos experimentos se deberían realizar también con muestras nanocristalinas para determinar también el origen de la relajación, y de las anomalías detectadas con respecto al factor de pérdidas y la parte imaginaria.

Estos mismos experimentos se deberían de realizar en muestras recocidas en horno en condiciones que den lugar a nanocristalizaciones o relajaciones muy parecidas a las que se han presentado en el capítulo 5. Así se podría determinar si el origen de las anomalías proviene del tratamiento por efecto Joule o de la propia estructura magnética y cristalina.

Referencias

[1]- D. X. Chen, L. Pascual, Y. F. Li, J. Magn. Magn. Mater. **218**, p. L5 (2000).

[2]- D. X. Chen, L. Pascual, Phil. Mag. B, **82(12)** p. 1315 (2002).

[3]- D. X. Chen, J. Appl. Phys. **104**, p. 033915-1 (2008).

[4]- D. X. Chen, App. Phys. Lett., **88**, p. 172505-1 (2006).

Apéndice A

SISTEMA ÓPTICO DE MEDIDA DE DESPLAZAMIENTO Y SUSCEPTÓMETRO M.A.N.T.I.S.

A.1.- SISTEMA ÓPTICO DE MEDIDA DE DESPLAZAMIENTO

En el capítulo 1 se introdujo un sistema óptico de medida de magnetostricción cuya mínima incertidumbre era de 8 nm. A continuación se presenta un sistema de detección de vibraciones de una membrana desarrollado en el entorno del proyecto M.A.N.T.I.S. (acrónimo de MArtiaN Tele-Infrared Susceptometer).

El sistema es parecido al presentado en [1, 2]. Una fibra óptica de polimetilmetacrilato (P.M.M.A.) (1 mm de diámetro) lleva la luz infrarroja emitida por un L.E.D. a una membrana reflectante que vibra. La luz es reflejada y recogida por las fibras ópticas que rodean a la emisora (diámetro 0,5 mm). La luz se guía hasta un fotodiodo que detectará más o menos luz según se acerque o se aleje la superficie en sus vibraciones.

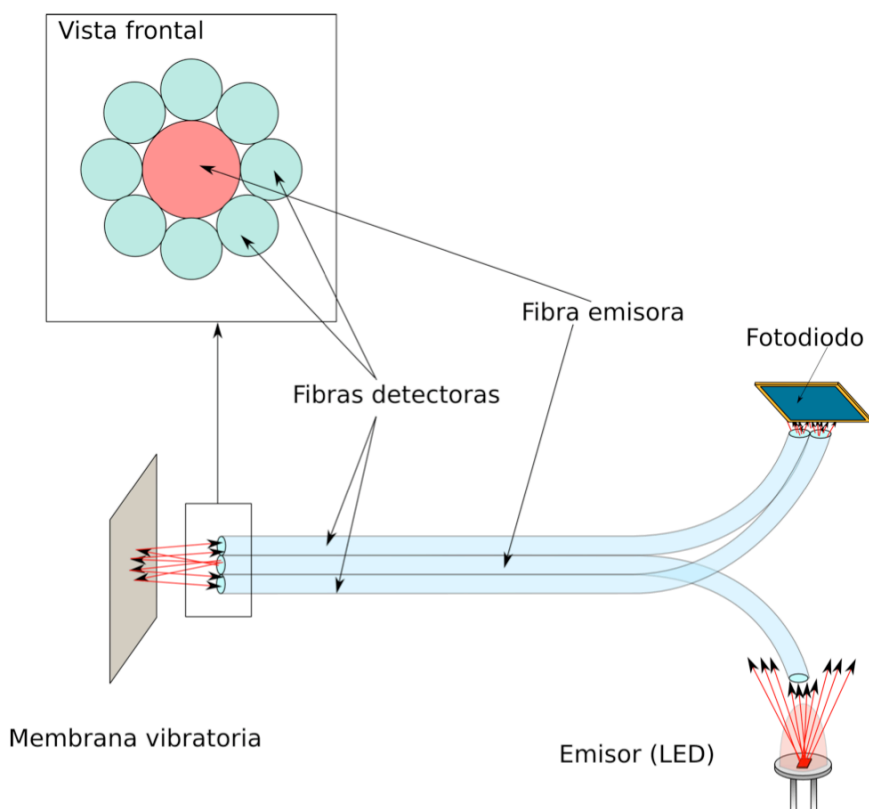


Figura A.1: Esquema del funcionamiento del sistema de detección de vibraciones.

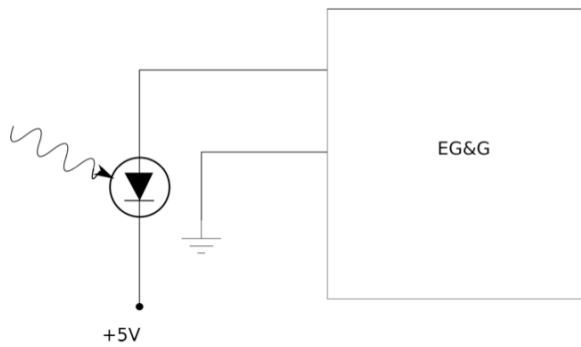


Figura A.2: Conexión del fotodiodo al amplificador de fotocorriente EG&G

Para determinar el tipo de respuesta del dispositivo, se utilizó un amplificador de fotocorrientes EG&G conectado al fotodiodo según el esquema de la Figura A.2. En la Figura A.3 se representa la señal obtenida frente a la distancia fibras-membrana reflectante. El sistema presenta una señal proporcional con la distancia si el extremo de las fibras se

encuentra a 400-700 μm de la superficie vibrante. La distancia óptima de medida (punto de trabajo) será de unos 550 μm .

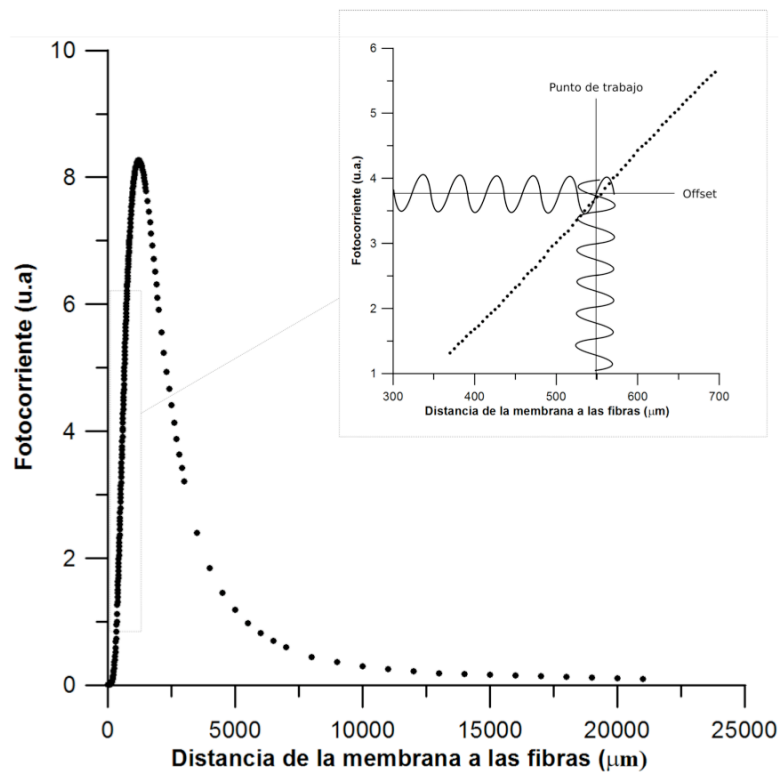


Figura A.3: Fotocorriente del fotodiodo en función de la distancia de la membrana a las fibras. La zona lineal se observa en más detalle. Se observa también el offset en el punto de trabajo y el tipo de señal que se obtendría si la membrana tuviera una vibración.

A esta distancia habrá por tanto siempre una señal DC, un offset de detección. El objetivo es medir la amplitud de vibración de una membrana de silicio de $5 \times 5 \times 0,015 \text{ mm}^3$ con un imán pegado de SmCo de altura de 1,5 mm y 3 mm de diámetro [3]. La amplitud de vibración, dará una señal mucho más pequeña que el offset. Será un rizado sobre la señal DC debida al punto de trabajo del sistema. Este offset impide aprovechar

la máxima resolución de los aparatos electrónicos de medida. Por esta razón se utilizará una electrónica de acondicionamiento de señal basada en un amplificador transimpedancia y un filtro pasa alta.

En la Figura A.4 se representa la electrónica utilizada para acondicionamiento. El filtro corta las señales de frecuencia inferior a 10 Hz, mostrando una respuesta lineal a frecuencias superiores a 100 Hz. Con esta electrónica resulta fácil detectar las

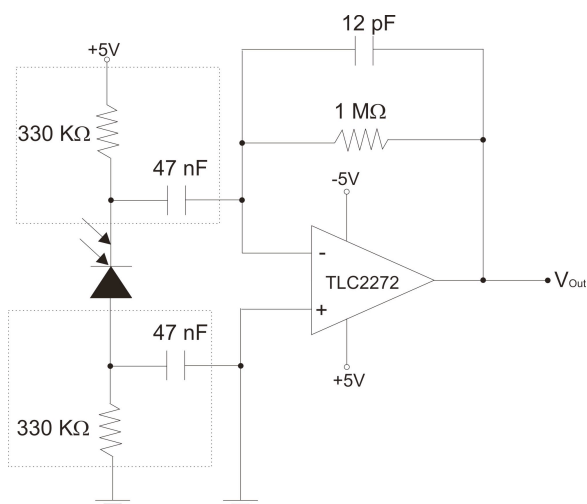


Figura A.4: Electrónica de acondicionamiento de la señal del fotodiodo. En los recuadros se encuentra el filtro pasa alta.

vibraciones de la membrana. Sin embargo, la calibración de la Figura A.2 ya no es válida porque la ganancia del sistema es diferente. Para calibrar con esta electrónica, se utilizó un altavoz piezoeléctrico cuya frecuencia de resonancia está en 3030 Hz y cuya amplitud de oscilación en función del voltaje aplicado es bien conocida. De esta forma, se pudo determinar, colocando las fibras en el punto de trabajo, la calibración del dispositivo

(Figura A.5). Cada punto representado, es la media de 100 medidas que se utilizaron para obtener también la desviación estándar de cada punto. La sensibilidad es de $1,8059 \pm 0,001$ mV/ μ m. Con la desviación estándar, se calculó que el error en la medida de amplitud es de 4 nm en amplitudes de 100 a 1000 nm.

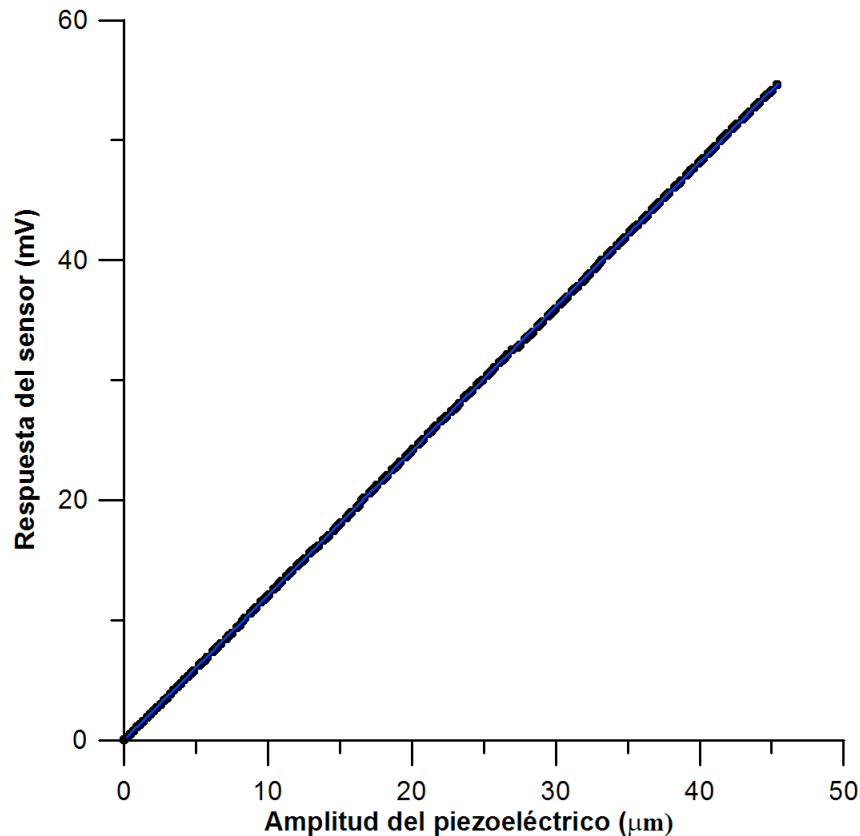


Figura A.5: Recta de calibración del sensor en el punto de trabajo. La línea azul es el ajuste por mínimos cuadrados.

A.2.- SUSCEPTÓMETRO M.A.N.T.I.S:

El objetivo del susceptómetro M.A.N.T.I.S (MArtiaN Tele-Infrared Susceptometer) es medir las propiedades magnéticas de los materiales marcianos *in-situ*. Es decir, enviar un susceptómetro en alguna misión a Marte y poder estudiar la geología del planeta. El principio de medida consiste en un imán crecido o pegado a una membrana vibrante. Bajo el efecto de un campo magnético, la vibración de la membrana tendrá una amplitud mayor o menor y una frecuencia de resonancia también diferente según las tensiones que ejerza el imán sobre la membrana al interaccionar.

Las variaciones en la vibración de la membrana se han medido con el sistema óptico presentado en la anterior sección. Se eligió un sistema óptico por accesibilidad (ya se había construido el sistema de medida de magnetostricción, del cual este es sólo una variación), su limpieza magnética y por basarse en un principio de medida muy sencillo.

En la Figura A.6 se representa la curva de resonancia de una membrana de silicio de dimensiones $5 \times 5 \times 0,015 \text{ mm}^3$ con un imán pegado de SmCo de 1,5 mm de altura y 3 mm de diámetro, medida con el sistema óptico presentado (la medida fue realizada por I. Lucas).

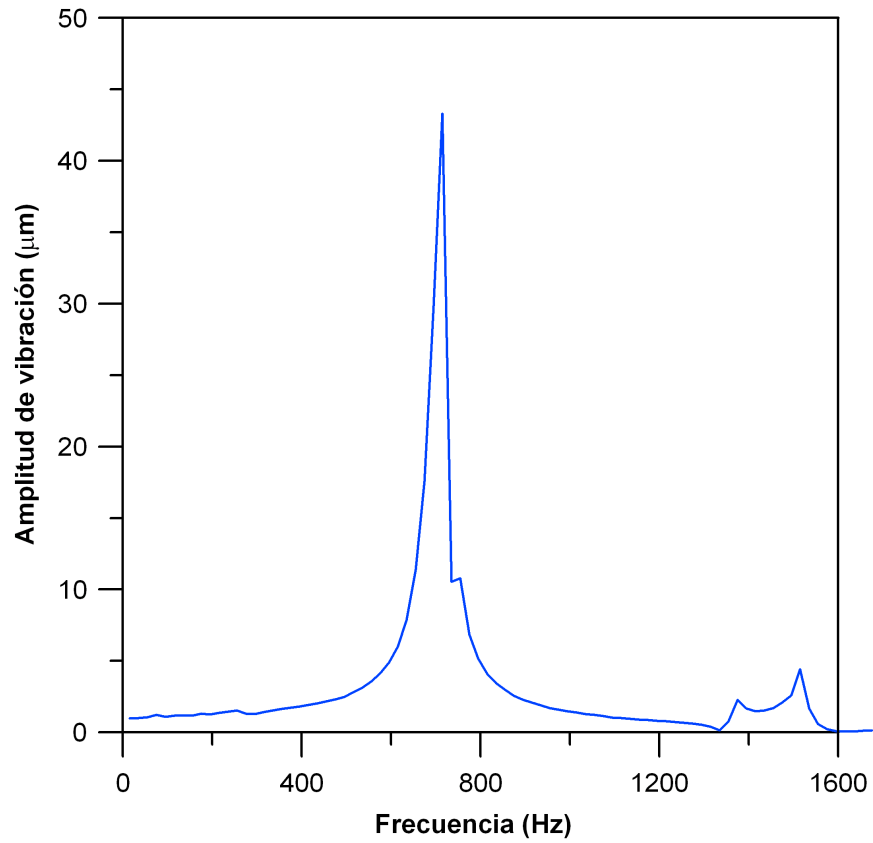


Figura A.6: Resonancia de el sistema membrana+imán medida con el sistema óptico presentado (Medida realizada por I. Lucas).

Referencias

- [1]- C. Prella, F. Lamarque, P. Revel, Sensors and Actuators A **127** (2006) p. 139.
- [2]- T. Oiwai, H. Nishitan, Meas. Sci. Technol. **15** (2004) 84–90.
- [3]- I. Lucas, M. D. Michelena, R. P. del Real, V. de Manuel, Sensor Lett. **7(4)**, p. 1 (2009).

Apéndice B

INTERCAMBIO DE CALOR ENTRE UN SÓLIDO Y MEDIOS FLUIDOS

B.1.- INTRODUCCIÓN

En este apéndice se presentan, tras una sección introductoria sobre los tipos de intercambio de calor, las herramientas utilizadas para determinar el coeficiente de intercambio de calor por convección en el capítulo 3. Dado que el objetivo de esta tesis no es estudiar la dinámica de fluidos, sólo se explicarán someramente las ecuaciones utilizadas.

B.2.- TIPOS DE INTERCAMBIO DE CALOR

Las muestras recocidas se encuentran en un medio fluido y tienen además dos contactos a ambos extremos que actúan como sumideros de calor (Figura 2.1). Según el medio en el que se encuentre una muestra el intercambio de calor se realizará por radiación, convección o conducción.

El intercambio de calor por conducción se debe al contacto directo de dos materiales sólidos. La ecuación del calor de Fourier es la que expresa este intercambio de calor dentro de un mismo sólido unidimensional [1, 2]:

$$\frac{d}{dx} \left(K \frac{dT}{dx} \right) = 0 \quad (\text{B.1})$$

Si hay generación de calor dentro del sólido (B.1) pasará a ser:

$$\frac{d}{dx} \left(K \frac{dT}{dx} \right) = A \quad (\text{B.2})$$

donde A será la función que determina la generación de calor dentro del sólido y K es la conductividad térmica del sólido. En el caso estudiado en esta tesis, A vendrá dado por el efecto Joule producido por el paso de una corriente eléctrica. El paso a las tres dimensiones será simplemente sumar las derivadas respectivas a cada dimensión con las

conductividades térmicas correspondientes a cada una de las direcciones (en el caso de que el material no sea isótropo en todas sus direcciones).

Dado que el grosor de las muestras estudiadas es muy pequeño en comparación con las otras dos dimensiones, se considerará como ecuación diferencial básica la ecuación de conducción (B.2) en dos dimensiones más los términos debidos a la convección y a la radiación (ecuación (3.1)).

Las condiciones de contorno en las muestras recocidas serán unos sumideros de calor en los extremos bajo los contactos eléctricos (mantienen la temperatura constante) y convección y radiación en los extremos “al aire”.

El intercambio de calor por radiación es debido al calor emitido por un cuerpo al vacío circundante. Si el intercambio se realiza en la dirección $+x$, se representa matemáticamente por la expresión:

$$q_{rad} = K \frac{dT}{dx} = -\sigma\epsilon(T^4 - T_0^4) \quad (B.3)$$

donde q_{rad} es el flujo de calor emitido en J/m^2 , σ es la constante de Stefan-Boltzmann, ϵ es el coeficiente de emitancia térmica del material, K es la conductividad térmica del sólido, T es la temperatura a la que se encuentra el material y T_0 es la temperatura ambiente.

La forma de (B.3) indica que cuanto mayor sea la diferencia entre T y T_0 mayor será la importancia de la pérdida de calor por radiación.

El intercambio de calor por convección en la dirección $+x$ viene dado por la ecuación general:

$$q_{conv} = K \frac{dT}{dx} = -h(T - T_0) \quad (B.4)$$

donde q_{conv} es el calor emitido por convección en J/m^2 y h es el coeficiente de convección del calor. La fórmula (B.4) es en realidad una simplificación y el valor de h es muy difícil de determinar. Se puede calcular a partir de fórmulas empíricas y, en general depende de la temperatura a la que esté el medio fluido, de sus propiedades físicas, del tipo de flujo, y de la geometría del sólido con el que intercambia calor.

B.3.- TIPOS DE CONVECCIÓN

Según la manera en que se desplace el fluido hay dos tipos de convección. Convección forzada y convección libre. La primera se debe al movimiento (flujo) de un fluido sobre una superficie de un sólido y la segunda se debe al movimiento originado sobre un fluido, inicialmente estático, por un sólido a temperatura diferente.

Respecto a la convección forzada existen dos tipos de flujo de un fluido: turbulento y laminar. El movimiento turbulento es un movimiento caótico, con muchos torbellinos y direcciones cambiantes cuya velocidad es difícil de determinar. El movimiento laminar es aquel en el que todas las moléculas de una línea de fluido se mueven a la misma velocidad y en la misma dirección y sentido.

B.3.1.- Convección forzada

Si se supone un flujo laminar con una velocidad u_0 de un fluido a temperatura T_0 en paralelo a una superficie de un material a una temperatura T (superior a T_0). La región, δ_t , en la que se realiza el intercambio de calor se conoce como capa térmica límite (Figura B.1).

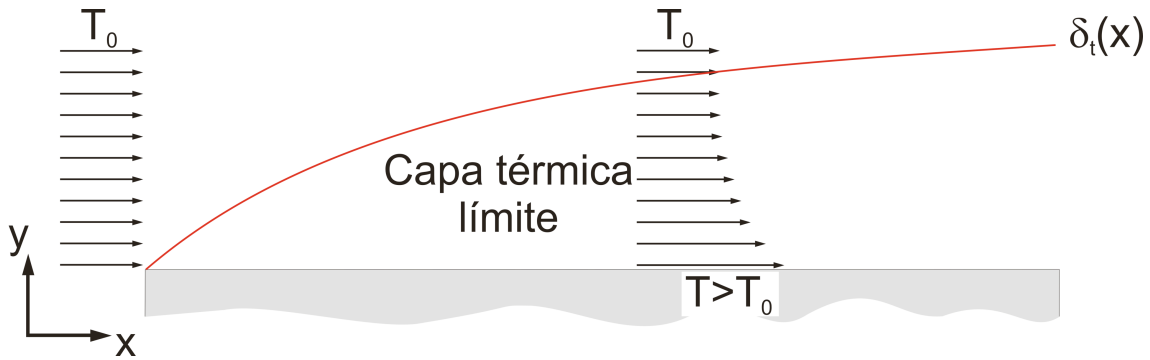


Figura B.1.: Fluido a velocidad uniforme u_0 en flujo laminar a temperatura T_0 sobre una placa a temperatura T homogénea.

A medida que el fluido va avanzando sobre la superficie la temperatura aumenta y pueden aparecer turbulencias a partir de una cierta distancia crítica.

-Coeficientes de convección:

Hay una serie de parámetros que se pueden estimar para poder calcular el valor de h . Estos parámetros son determinados números o grupos adimensionales que tienen un significado físico y que se utilizan con mucha frecuencia en dinámica de fluidos [2,3]. A continuación se pasa a definirlos:

- 1) El número de Reynolds indica la proporción entre la inercia y las fuerzas viscosas y es el parámetro adimensional que caracteriza los flujos en convección forzada (determina si el flujo es turbulento o no). El número de Reynolds Re_L se define como:

$$Re_L = \frac{u_0 L}{\nu} \quad (B.5)$$

donde ν es la viscosidad cinemática del fluido y L es la longitud característica de la plancha a temperatura T . La longitud característica tendrá diversas definiciones según el tipo de intercambio de calor. En convección forzada se define como la longitud del sólido sobre la que se desplaza el fluido.

- 2) El gradiente de temperatura adimensional en el fluido se define por medio de otro parámetro llamado el número de Nusselt Nu_L .

$$Nu_L = \frac{hL}{k} \quad (B.6)$$

donde h es el coeficiente de convección medio, y k es la conductividad térmica del fluido.

- 3) El número de Prandtl, Pr , es la proporción entre el momento y difusividad térmica. Ambas son propiedades del fluido.

$$Pr = \frac{c_p \mu}{k} = \frac{\nu}{\alpha} \quad (B.7)$$

donde μ es la viscosidad dinámica, c_p es la capacidad calorífica del fluido a presión constante y α es la difusividad térmica del fluido.

- 4) El número de Nusselt se relaciona con los otros coeficientes de la manera:

$$Nu_L = C Re_L^m Pr^n \quad (B.8)$$

donde C , m y n se determinan empíricamente y dependerán de la geometría del sólido y del tipo de flujo.

Para el caso de una plancha sólida que no encierra al fluido en condiciones de flujo laminar:

$$Nu_L = 0,664 Re_L^{1/2} Pr^{1/3} \quad (0,6 < Pr < 50) \quad (B.9)$$

Para el caso de una plancha que no encierra al fluido en condiciones de flujo turbulento será:

$$Nu_L = 0,037 Re_L^{4/5} Pr^{1/3} \quad (0,6 < Pr < 50) \quad (B.10)$$

Considerando la longitud característica de cada una de las caras expuestas a las condiciones de contorno y las características del gas utilizado (argón), se puede estimar a través de (B.9) y (B.10) el valor de h .

B.3.2.- Convección libre

El problema de la convección libre es el más difícil de resolver. Hay muchos artículos con resultados diferentes dependiendo de las consideraciones que cada autor realiza [4]. Existen algunas relaciones empíricas para determinar el número de Nusselt para sólidos de geometrías muy determinadas. A continuación se presentan estas relaciones y cómo se utilizan en el capítulo 3.

Si se supone una plancha cuya temperatura origina una convección en un fluido originalmente estático, el número de Prandtl tiene la misma definición que antes. Por lo general, para este caso la longitud característica será la relación área/perímetro de la cara del sólido que intercambia calor. También se definen unos números característicos de este tipo de convección llamados números de Grashof y de Rayleigh.

El número de Grashof Gr_L es un parámetro característico de la convección libre y se define como la proporción de flotabilidad con respecto a la fuerza viscosa.

$$Gr_L = \frac{g\beta(T - T_0)L^3}{\nu^2} \quad (B.11)$$

donde g es la aceleración de la gravedad y β es el coeficiente térmico de expansión definido como:

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\rho} \frac{p}{RT_m^2} = \frac{1}{T_m} \quad (B.12)$$

donde T_m es la temperatura absoluta que se considerará como el valor medio entre T y T_0 , R es la constante de los gases ideales y ρ es la densidad de gas (la aproximación a un gas ideal para el Ar se puede considerar aceptable).

El número de Rayleigh Ra_L es el producto del número de Grashof y el número de Prandtl. Esta definición es muy útil porque el producto entre ambos parámetros aparece con mucha frecuencia en las ecuaciones empíricas del número de Nusselt.

$$Ra_L = \frac{g\beta(T - T_0)L^3}{\nu\alpha} \quad (B.13)$$

El número de Nusselt vendrá dado por (B.6) y por las siguientes relaciones dependiendo de si se trata de una pared vertical, horizontal cara arriba u horizontal cara abajo.

En el caso de una **pared vertical**:

$$Nu_L = \left[0,825 + \frac{0,387Ra_L^{1/6}}{\left[1 + (0,492/Pr)^{9/16} \right]^{4/9}} \right]^2 \quad (B.14)$$

Si el flujo resultante de la convección libre es de tipo laminar, se puede obtener mejor precisión con la siguiente aproximación:

$$Nu_L = 0,68 + \frac{0,67Ra_L^{1/4}}{\left[1 + (0,492/Pr)^{9/16} \right]^{4/9}} \quad (Ra_L < 10^9) \quad (B.15)$$

En el caso de una **plancha horizontal cara arriba**:

$$Nu_L = 0,54Ra_L^{1/4} \quad (10^4 < Ra_L < 10^7) \quad (B.16)$$

y en el caso de una **plancha horizontal cara abajo**:

$$Nu_L = 0,15 Ra_L^{1/3} \quad (10^7 < Ra_L < 10^{11}) \quad (B.17)$$

Los límites del número de Rayleigh en (B.15), (B.16) y (B.17), se establecen porque es el rango de medidas que utilizaron los autores para determinar los números de Nusselt. Hay que recordar que los números de Nusselt se obtienen de manera empírica y por lo tanto los autores no pueden generalizar sus ajustes a todo el rango de valores de Ra_L

En el caso de las muestras utilizadas los valores de Ra_L serán cercanos a la unidad en las superficies superior e inferior de la muestra y de 10^{-8} en los laterales (considerados paredes verticales, (B.15) se puede considerar válido). Estos valores de Ra_L para estas muestras son demasiado pequeños como para que se encuentren en el rango de validez de los ajustes (B.16) y (B.17). Sin embargo se puede utilizar el principio de inducción para obtener un cálculo del orden de magnitud de Nu_L . Dadas las elevadas temperaturas que se van a estudiar, el efecto de la convección libre queda muy disminuido en comparación con el efecto de la radiación. Por esta razón el hecho de que la estimación del valor de h no sea perfecta no significa en este caso una grave pérdida de información.

B.4.- TABLA DE PROPIEDADES FÍSICAS DEL Ar UTILIZADAS

T_m (K)	C_p (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)	ρ (Kg/m ³)	k (W·m·K ⁻¹)	μ (·10 ⁻⁵ Pa·s)
300	20,834	1,6238	0,017714	2,2676
310	20,831	1,5712	0,018203	2,3302
320	20,827	1,5220	0,018686	2,3921
330	20,825	1,4758	0,019163	2,4532
340	20,822	1,4323	0,019635	2,5137
350	20,819	1,3913	0,020101	2,5734
360	20,817	1,3525	0,020562	2,6325
370	20,815	1,3159	0,021018	2,6910
380	20,814	1,2812	0,021469	2,7488
390	20,812	1,2483	0,021916	2,8061
400	20,811	1,2171	0,022358	2,8627
410	20,809	1,1874	0,022795	2,9188
420	20,808	1,1591	0,023228	2,9743
430	20,807	1,1321	0,023657	3,0292
440	20,806	1,1063	0,024082	3,0837
450	20,805	1,0817	0,024503	3,1376
460	20,804	1,0582	0,024919	3,1910
470	20,803	1,0357	0,025332	3,2439
480	20,802	1,0141	0,025742	3,2964
490	20,801	0,99337	0,026147	3,3483
500	20,801	0,97349	0,026549	3,3999
510	20,800	0,95439	0,026948	3,4509
520	20,799	0,93603	0,027343	3,5016
530	20,799	0,91836	0,027735	3,5518
540	20,798	0,90134	0,028123	3,6016
550	20,798	0,88495	0,028509	3,6510
560	20,797	0,86914	0,028891	3,7000
570	20,797	0,85389	0,029271	3,7486
580	20,797	0,83916	0,029647	3,7969
590	20,796	0,82494	0,030021	3,8448
600	20,796	0,81118	0,030397	3,8923
610	20,795	0,79788	0,030760	3,9394
620	20,795	0,78501	0,031125	3,9863
630	20,795	0,77255	0,031488	4,0327
640	20,794	0,76047	0,031848	4,0789
650	20,794	0,74877	0,032205	4,1247
660	20,794	0,73743	0,032560	4,1702
670	20,794	0,72642	0,032913	4,2154
680	20,793	0,71574	0,033264	4,2603
690	20,793	0,70536	0,033612	4,3049
700	20,793	0,69528	0,033957	4,3492

Tabla B.1: Propiedades termofísicas del Ar a una presión de 1 atm relevantes en este trabajo obtenido de [5].

Referencias

- [1]- H. S. Carslaw J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids* 2nd edn (Oxford: Clarendon) p. 170, 1959.
- [2]- M. J. Moran, H. N. Shapiro, B. R. Munson, D. P. DeWitt, *Introduction to Thermal Systems Engineering: Thermodynamics, Fluid Mechanics, and Heat Transfer*. pp. 405-467 ed. John Wiley & Sons, 2003.
- [3]- J. H. Lienhard IV, J. H. Lienhard V, *Heat transfer textbook*: Phlogiston Press, Cambridge Massachusetts, 1984, 4ª edición, capítulos 6-9.
- [4]- I. Martorell, J. Herrero, F. X. Grau, *Int. J. of Heat and Mass Trans.*, **46(13)**, p. 2389 (2003).
- [5]- *NIST, National Institute of Standards and Technology*, página web <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.

Artículos publicados, patente y contribuciones a congresos

Artículos

- **V. de Manuel**, R. P. del Real, J. Alonso y H. Guerrero, *Magnetostriction measuring device based on an optical fiber sensor with an annular photodiode*, Rev. Sci. Inst. **78**, 095104/1-4 (2007).

- **V. de Manuel**, R. P. del Real, *Inhomogeneous nanocrystallization of Joule- heated amorphous Vitroperm alloy*, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 085001/1-6, (2008).

- **V. de Manuel** y R. P. del Real, *A model concerning the environmental factors that modify the nanocrystallization of current-annealed samples*, Phil. Mag B, **89(32)**, p.2967 (2009).

- I. Lucas, M.D. Michelena, R.P. del Real, **V. de Manuel**, J.A. Plaza, M. Duch, J. Esteve, H. Guerrero, *A New Single-Sensor Magnetic Field Gradiometer*, Sensor Lett. **7(4)** p.1-8 (2009).

- H. Campanella, R. P. del Real, **V. de Manuel**, M. D. Michelena, M. Duch, I, Lucas, H. Guerrero, J. Esteve, J. A. Plaza, *MEMS Gradiometer with Optical Detection System*. Enviado al J. of Micromech. and Microeng. en mayo de 2009.

- I. Lucas, R. P. del Real, M. D. Michelena, **V. de Manuel**, M. Duch, J. Esteve, J. A. Plaza, *Resonance frequency dependence on out-of-plane forces applied in square silicon membranes*. Enviado al J. of Micromech. and Microeng. en septiembre de 2009.

Patente

AUTORES: H. Guerrero, I. Arruego, **V. De Manuel González**, R. Pérez del Real, I. Lucas del Pozo, M. Díaz Michelena

TÍTULO: *Método y dispositivo para la medición de gradiente magnético y susceptibilidad magnética de un material*

N.º DE REGISTRO: P200701467

FECHA DE PRESENTACIÓN: 29/05/2007

ENTIDAD TITULAR: I.N.T.A.

PAÍSES: España

Contribuciones orales a congresos

INTERMAG conference Madrid 2008, 4-8 de mayo de 2008:

- **V. de Manuel**, R. P. del Real, M. D. Michelena, I. Arruego, I. Lucas y H. Guerrero, *Optical technique for measuring magnetic MEMS vibrations*, BC-02.
- **V. de Manuel** y R. P. del Real, *Gas flow effects to the magnetic properties of current annealed Vitroperm samples*, CF- 12.